

## Resum

Els residus de la indústria alimentaria poden ser objecte d'usos amb un valor afegit considerable. En concret, la pell de taronja és un residu industrial important a Espanya.

L'objectiu principal del projecte és optimitzar el procés d'extracció de l'oli essencial de la pell de taronja, partint d'estudis previs [1]. S'ha treballat a escala de laboratori la optimització de l'extracció del limonè de la pell de taronja.

S'han analitzat els diferents paràmetres que hi influeixen: a) l'estat de la pell (neta o bruta), b) la mida òptima de partícula, c) la temperatura a la qual s'asseca aquesta pell, d) la temperatura assolida durant el procés d'extracció de l'oli, e) el temps de reflux aplicat i f) l'aplicació d'ultrasons.

S'ha estudiat també com afecta al rendiment l'addició d'àcid amb l'objectiu d'extreure'n les pectines contingudes al mesocarpi de la pell, mostrant-se un camí per a futures investigacions.

Finalment, s'ha comprovat la puresa de l'oli essencial extret en aquest projecte i s'ha realitzat un estudi de l'impacte ambiental i una avaluació econòmica, així com una comparació amb els sistemes emprats actualment a la indústria.

# Sumari

Resum.....	1
Glossari .....	6
Prefaci .....	8
1. Introducció .....	9
1.1. Objectius del projecte .....	9
1.2. Abast del projecte .....	9
2. La taronja .....	10
2.1. Parts de la taronja i característiques .....	10
2.2. Composició .....	11
2.3. Producció mundial de taronges .....	12
3. Olis essencials .....	14
3.1. Què són .....	14
3.2. Propietats i aplicacions .....	14
3.3. Limonè .....	15
4. Pectines .....	17
4.1. Què són .....	17
4.2. Propietats i aplicacions .....	17
5. Estat de l'art .....	19
5.1. Extracció de l'oli essencial .....	19
5.1.1. Destil·lació .....	19
5.1.2. Extracció .....	20
5.1.3. Extracció directa a reflux .....	20
5.1.4. Extracció amb fluids supercrítics .....	21
5.1.5. Extracció per premsat en fred .....	21

5.1.6.	Altres mètodes .....	21
5.2.	Extracció conjunta de l'oli essencial i de les pectines .....	22
6.	Metodologia .....	24
6.1.	Materials i equips utilitzats .....	24
6.1.1.	Materials.....	24
6.1.2.	Equip emprat per al reflux .....	26
6.1.3.	Equip emprat en la destil·lació per arrossegament de vapor.....	26
6.2.	Etaques del procés .....	26
6.2.1.	Recol·lecció de les pells .....	26
6.2.2.	Rentat de les pells .....	27
6.2.3.	Assecat de les pells.....	27
6.2.4.	Mòlta de la pell de taronja.....	30
6.2.5.	Tamisat de les pells de taronja .....	30
6.2.6.	Extracció de l'oli essencial i, en el seu cas, de les pectines .....	32
6.2.7.	Caracterització química .....	35
7.	Resultats experimentals.....	38
7.1.	Diagrames de flux.....	38
7.2.	Influència dels diferents paràmetres en el rendiment d'extracció de l'oli.....	41
7.2.1.	Influència de la mida de partícula .....	41
7.2.2.	Influència de la marxa de la manta.....	43
7.2.3.	Influència del temps de reflux .....	44
7.2.4.	Influència de la temperatura d'assecamment de les pells .....	45
7.2.5.	Influència de l'addició d'àcid .....	46
7.2.6.	Conclusions parcials.....	48

7.3.	Extracció de pectines.....	48
7.4.	Valoracions de les mostres.....	49
7.4.1.	Sucres reductors .....	49
7.4.2.	Matèria orgànica.....	52
7.5.	Ultrasons .....	64
7.5.1.	Aplicació dels ultrasons en aquest projecte.....	64
7.5.2.	Experiments realitzats .....	66
7.5.3.	Influència dels diferents paràmetres en l'extracció de l'oli essencial .....	69
7.5.4.	Valoració de les mostres .....	72
7.5.5.	Conclusions parcials.....	75
8.	Identificació de l'oli essencial .....	77
8.1.	Cromatografia de gasos .....	77
8.2.	IR.....	80
8.3.	Determinació de la densitat i de l'índex de refracció .....	83
9.	Avaluació de l'impacte ambiental .....	85
9.1.	Impacte ambiental dels residus de la pell de taronja.....	85
9.2.	Impacte ambiental de l'aplicació d'aquest projecte .....	86
9.3.	Bones pràctiques al laboratori .....	87
9.3.1.	Generació de residus .....	87
9.3.2.	Mesures de prevenció, salut i seguretat al laboratori.....	87
10.	Avaluació econòmica d'aquest projecte .....	89
10.1.	Cost de reactius i productes químics.....	89
10.2.	Cost de personal.....	90
10.3.	Cost d'equipament .....	90
10.4.	Proves externes .....	91

10.5. Altres costos .....	91
11. Conclusions.....	92
Perspectives de futur.....	93
Agraïments.....	94
Bibliografia.....	95
Bibliografia complementaria .....	100

## Glossari

Dest.: destil·lat

e<sup>-</sup>: electró

eq.: equació

exp: experiment

g: gram

IR: espectre d'infraroig

kg: kilogram

l: litre

m: massa

M: molar

min: minut

ml: mil·lilitre

mm: mil·límetre

MO: matèria orgànica

N: normal

$\rho$ : densitat

PA: pressupost d'activitat

PI: part inferior del líquid residu

PS: part superior del líquid residu

Q: calor

t: temps

US: ultrasons

$\mu\text{m}$ : micròmetre

V: volum

## Prefaci

En els darrers anys, l'aprofitament industrial dels cítrics s'ha convertit en una activitat intensiva on, a mesura que la producció creix, també ho fa la generació de residus sòlids i líquids, els quals estan compostats principalment per aigua, sucres solubles, fibra, àcids orgànics, aminoàcids, minerals, olis essencials, flavonoides i vitamines. S'estima que, mundialment, es produeixen de forma anual 20 milions de tones de residu, principalment de la pell, la polpa, les llavors i les fulles, a més de les fruites que no compleixen els estàndards de qualitat. D'aquests residus, una part es destina a alimentació animal, una proporció a altres aplicacions i, la majoria, es converteix en residu d'abocador.

La pell de taronja conté productes de gran valor com són el limonè (entre d'altres olis essencials) i les pectines, però la seva utilització va més enllà, havent-se comprovat que aquestes pells, un cop tractades i netes, tenen un gran poder d'adsorció, podent tenir altres usos, com per exemple la separació de metalls de l'aigua.

En aquest projecte s'optimitza l'extracció del limonè, a partir d'una matèria de rebuig totalment gratuïta, obtenint-se un producte de gran qualitat i molt valorat al mercat. El fet de que els seus rendiments d'extracció, fins ara, es trobaven entre el 0,5 i el 0,8% en el millor dels casos, feien d'ell un producte car d'obtenir. En aquest projecte, amb el sistema que es proposa, s'ha aconseguit incrementar aquest rendiment fins a un 7,3%.



# 1. Introducció

## 1.1. Objectius del projecte

L'objectiu fonamental és desenvolupar una metodologia d'extracció de l'oli essencial de la pell de taronja, analitzant els paràmetres que poden influir en el procés. Així mateix, s'analitza la possible aplicació d'ultrasons i com pot afectar l'addició d'àcid en aquest procés.

## 1.2. Abast del projecte

En el present projecte s'estudiarà l'extracció de l'oli essencial a partir del tractament de les pells de taronja. Cal dir que en la composició d'aquest oli essencial el producte majoritari n'és el limonè amb un percentatge superior al 90%.

Per aprofundir en aquest procés s'analitzaran detingudament com influeixen els paràmetres següents:

- Neteja prèvia de la pell de taronja (eliminació de ceres i altres residus comercials)
- Mida òptima de partícula (pell de taronja)
- Temperatura d'assecatment de la pell de taronja
- Temperatura assolida durant el procés d'extracció del limonè
- Temps de reflux aplicat durant el tractament
- Tractament previ amb ultrasons
- L'addició d'àcid en la precipitació de les pectines

Es compararan els rendiments obtinguts per cadascun dels procediments i s'establirà un protocol a seguir per assolir el màxim rendiment possible.

Així mateix, s'analitzaran les mostres obtingudes i diferents paràmetres de les pells un cop tractades amb la finalitat de poder determinar l'impacte ambiental d'aquest projecte.

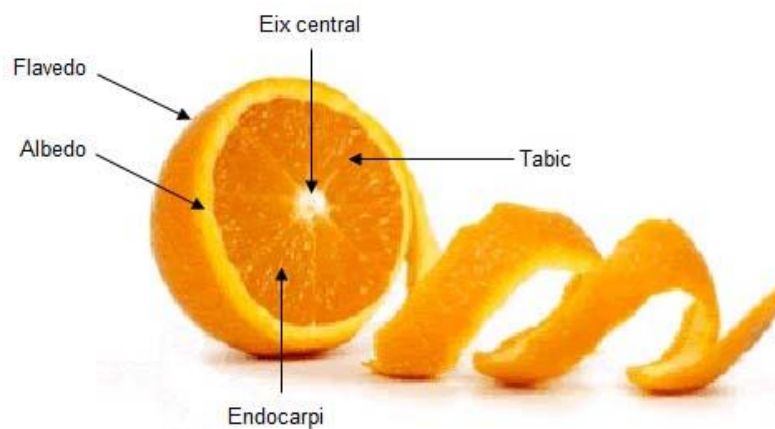
Cal dir que, a partir d'aquest projecte n'han sortit altres els objectius dels quals van des de l'optimització de l'extracció de les pectines fins el tractament de la pell de taronja residual per a convertir-la en un bescanviador iònic.

## 2. La taronja

### 2.1. Parts de la taronja i característiques

Dins de la família de les rutàcies les plantes més conegudes són els cítrics, espècies incloses al gènere *citrus* al que pertanyen, entre d'altres, les taronges.

Els cítrics destaquen pels seus grans fruits carnosos que són hesperidis amb pell rugosa, gruixuda, forta i, en el cas de la taronja, taronja, com el seu nom indica. [2]



**Fig. 2.1.1.** Parts de la taronja.

Al flavedo (o epicarpi) i a l'albedo (mesocarpi) són importants els pigments i els olis essencials. Abans de madurar, en el flavedo predomina el color verd de la clorofil·la i conforme va madurant apareixen, de forma progressiva, els carotenoides (els principals són el carotè, la xantofil·la i la criptoxantina) que estaven emmascarats per la clorofil·la, els quals donen el seu color groc o ataronjat als fruits.

Els olis essencials es localitzen en unes cèl·lules especials de l'escorça anomenades vesícules oleíferes. L'oli predominant en el cas de les taronges i les mandarines és el limonè, per bé que en proporcions molt diferents. De fet, la proporció en la que es troben els diferents terpens és la que dona l'aroma característic a cada fruita.

A l'albedo s'hi troben, principalment, les pectines, les quals tenen la capacitat d'absorbir grans quantitats d'aigua i formar un gel, el qual és d'importància per a l'elaboració de melmelades. Els glucòsids es troben a part de a l'albedo al suc del cítric.

L'endocarpi és la part comestible dels cítrics i, en el cas de la taronja, és aproximadament un 80% del seu pes. [3]

Les taronges poden ser amargants o dolces. La pell de la taronja amargant, respecte al seu pes total, conté fins un 2,5% d'oli essencial format per un 90% de limonè. A més a més, conté sals minerals, pectina, àcids cítrics, alcaloides, carotens, furanocumarines i flavonoides. La pell de la taronja dolça conté un 0,5% d'oli essencial ric en limonè, aldehids, cumarina i pectines. Aquesta pell, denominada pericarpi, està constituïda per l'epicarpi, el mesocarpi i l'endocarpi, essent a l'epicarpi on es troba una concentració més elevada d'oli essencial. [4]

Existeixen tres varietats bàsiques de taronges: la taronja dolça, l'amarga i la sanguinelli. La taronja dolça és la més coneguda i la que habitualment es comercialitza, quedant la taronja amarga per a la producció de licors, melmelades o confitures.

Dins de la taronja dolça hi ha quatre grups: Navel, Blanques, Sang i Sucrenyes. La taronja denominada Valencia pertany al grup de les Blanques i és una de les més emprades en la fabricació de suc i, concretament, la que s'ha utilitzat per realitzar la part experimental d'aquest projecte. [5]

## 2.2. Composició

La taronja, com totes les fruites cítriques, conté d'un quaranta a un cinquanta per cent de suc, d'un vint a un quaranta per cent de pell i d'un vint a un trenta per cent de polpa i llavors. Aproximadament un 90% del seu contingut és aigua amb un cinc per cent de sucres. [6]

Els nivells de proteïnes de les taronges són moderats. A més a més, és un aliment baix en greixos, amb un baix valor energètic.

Les taronges presenten en la seva composició àcids orgànics, d'entre els que destaquen l'àcid cítric (90% del total), el màlic i l'oxàlic. A més a més, contenen importants quantitats d'àcids hidroxicinàmics, ferúlics, cafèics i p-cumàrics, ordenats de major a menor en funció de la seva activitat antioxidant. La proporció d'àcids sobre el total acostuma a ser de l'1% en el cas de les taronges.

Les taronges són també riques en flavonoides, essent els més coneguts l'hesperidina, la neoshesperidina, la naringina, la narirutina, la tangeretina i la nobiletina.

El contingut en proteïnes i lípids es summament baix en els cítrics. Els sòlids solubles que es troben en el suc dels cítrics estan constituïts per molts àcids i pocs sucres abans de

madurar i, posteriorment, van disminuint els primers i augmentant els segons. En una taronja madura els sucres del suc suposen prop del 75% dels sòlids solubles.

Respecte a les vitamines, els cítrics contenen quantitats relativament importants d'àcid ascòrbic (vitamina C) i, en menor quantitat, vitamines A, B i P.[3,4] Una taronja mitjana conté el 65,2% de la dosi diària recomanada per a un adult de vitamina C.

Els principals carbohidrats inclouen monosacàrids com la glucosa i la fructosa, oligosacàrids com la sucrosa i polisacàrids com les pectines. A la taronja també es troben petites quantitats de compostos bioactius, tals com terpens, àcids fenòlics i flavonoides.

Entre les sals minerals que posseeix, destaquen el potassi, el magnesi i el calci. A més a més, són riques en fòsfor i sofre i contenen quantitats considerables de beta-carotè, que és el responsable del seu color i té propietats antioxidants. [7]

**Taula 2.2.1.** Composició nutricional de les taronges per 100 g de porció comestible [8]

<b>Substància</b>	<b>Pes</b>
Energia (kcal)*	42
Proteïna (g)	0,8
Hidrats de carboni (g)	8,6
Fibra (g)	2
Calci (mg)	36
Hierro (mg)	0,3
Iode (µg)	2
Magnesi (mg)	12
Zinc (mg)	0,18
Sodi (mg)	3
Potassi (mg)	200
Fòsfor (mg)	28
Seleni (µg)	1
Tiamina (mg)	0,1
Riboflavina (mg)	0,03
Eq de niacina (mg)	0,3
Vitamina B6	0,06
Vitamina A (µg)	40
Folat (µg)	37
Vitamina C (mg)	50

\*Aquesta energia conté el valor calòric de la fibra seguint la recomanació de la FAO.

## 2.3. Producció mundial de taronges

La taronja és la quarta fruita més cultivada al món. A la Taula 2.3.1 es pot observar la producció de taronges per a diferents anys dels majors productors mundials. Com s'observa, encapçala la llista Brasil, amb una producció molt superior a l'espanyola.

**Taula 2.3.1.** Producció de taronges, en tones. Dades oficials FAOSTAT [9]

País	2010	2011	2012
Brasil	18 503 139	19 811 064	18 012 560
Estats Units d'Amèrica	7 477 924	8 078 480	8 166 480
Xina	5 603 289	6 013 829	6 662 345
Índia	5 966 400	4 571 000	5 000 000
Mèxic	4 051 631	4 079 678	3 666 790
Espanya	3 114 800	2 818 888	2 933 800
Egipte	2 401 015	2 577 720	2 786 397
Itàlia	2 393 663	2 469 939	1 770 503
Turquia	1 710 500	1 730 146	1 662 000
Sudàfrica	1 414 585	1 495 321	1 612 828

Dins de la Unió Europea, la producció de taronges està concentrada a la regió mediterrània, destacant com a major productor Espanya, aportant el 50% de la producció total i, dins d'Espanya, en destaca la Comunitat Valenciana.

La pell de taronja s'obté principalment com a subproducte de la manufactura de suc i s'elimina com a rebuig. [10] Durant la producció de suc de taronja s'estima que es produeixen mundialment de forma anual 20 milions de tones de residu, principalment de la pell, la polpa, les llavors i les fulles, a més de les fruites que no compleixen els estàndards de qualitat. A l'actualitat, una fracció de sòlids orgànics s'empra en part com a alimentació animal, una petita proporció es destina a altres aplicacions (combustibles, etc.) i la resta de la matèria no emprada constitueix un residu destinat a l'abocador. L'enviament d'aquesta matèria orgànica a l'abocador suposa una pèrdua de recursos ja que pot ser un subproducte aprofitable en altres processos com són el compostatge, la mecanització, la producció de carbó actiu... Així, doncs, la major part de les restes orgàniques ofereixen diferents possibilitats de tractament per a la seva valoració com a subproducte. Pel que fa a la industrialització de subproductes cítrics, durant les últimes dècades aquest reaprofitament s'ha orientat a l'aprofitament de la polpa per millorar l'aroma i la sensació bucal de suc reconstituïts; a l'obtenció de pectines emprant com a matèria prima l'albedo; l'aprofitament de carotenoides com a pigments naturals per millorar la coloració de suc més senzills i concentrats, etc. ; l'aprofitament de les escorces dels cítrics com a ingredients de pinsos per a l'alimentació animal; l'extracció dels olis essencials del flavedo; l'extracció de terpens que tenen nombroses aplicacions a la indústria química i l'extracció dels flavonoides hesperidina i naringina de l'escorça dels cítrics (emprats a la indústria farmacèutica). [5,11]

### 3. Olis essencials

#### 3.1. Què són

De la taronja no només s'aprofiten els sucus alimentaris, si no que de la seva escorça es poden obtenir olis essencials que s'empren com a aromatitzants en diferents indústries. El seu oli essencial és un dels ingredients bàsics a les indústries següents: perfumeria, alimentació, agronòmica i farmacèutica.

Els olis essencials es formen a les parts verdes (amb clorofil·la) del vegetal i en créixer la planta són transportats als brots en flor. Es troben principalment als sacs de forma ovalada en el flavedo o en la porció ataronjada de la pell de la taronja i actuen com una barrera tòxica natural per a molts microorganismes i insectes.

Els olis essencials són líquids volàtils, en la seva major part insolubles en aigua, però fàcilment solubles en alcohol, èter i olis vegetals i minerals. Tot i que habitualment no són oliosos al tacte, en un oli essencial s'hi poden trobar hidrocarburs alicíclics i aromàtics, així com els seus derivats oxigenats. Els compostos més freqüents deriven biològicament de l'àcid mevalònic i se'ls cataloga com a terpens, essent els més abundants els monoterpens ( $C_{10}$ ) i els sesquiterpens ( $C_{15}$ ).

L'oli essencial de la taronja conté més del 90% de d-limonè ( $C_{10}H_{16}$ ), component majoritari en la seva composició normal i, en menor proporció, altres terpens i diversos components d'altres famílies orgàniques. La segona concentració més alta correspon al monoterpè oxigenat *trans*-dihidrocarvona (1.78%) de fórmula molecular  $C_{10}H_{14}O_2$ . A més a més, s'hi troben altres components en concentracions menors, tals com el *trans*-p-mentà (1.66%), el camfè (1.62%), el *p*-menta-1,8-diè (0.69%), el dihidromircenol (0.45%) i l'isocitronel·lè (0.43%), junt amb alguns components en concentracions molt baixes. [12-15]

#### 3.2. Propietats i aplicacions

Els olis essencials dels cítrics són insolubles en aigua, però es fan més solubles quan s'empren en baixes concentracions utilitzant alcohol com a dissolvent. En ocasions, formen solucions fosques que s'aclareixen amb dificultat. Per això és desitjable eliminar els terpens i els sesquiterpens, ja sigui aplicant destil·lació fraccionada a pressió reduïda

o extraient els compostos oxigenats més solubles (principals portadors d'olor), amb alcohol diluït i altres dissolvents. [16]

L'oli essencial de la taronja és un antidepressiu, un sedant i un agent molt efectiu contra la cel·lulitis (ajuda a reactivar la circulació). És important a la indústria cosmètica (perfums i aromatitzants), dels aliments (condiments i saboritzants) i farmacèutica (saboritzants). [17-19]

Industrialment, s'empra en sabons, locions corporals, cremes, locions antiarrugues, concentrats per a refrescos, begudes, ambientadors, aerosols, desodorants, galetes, xocolates, confiteria i articles de forn de pa. La principal consumidora d'aquest oli és la indústria de begudes sense alcohol que ho utilitza com a saporífer, proporcionant característiques de gust, pròpies d'aquests olis essencials, a un producte acabat. El gust pot ser simple o formar part d'una barreja amb altres olis essencials.

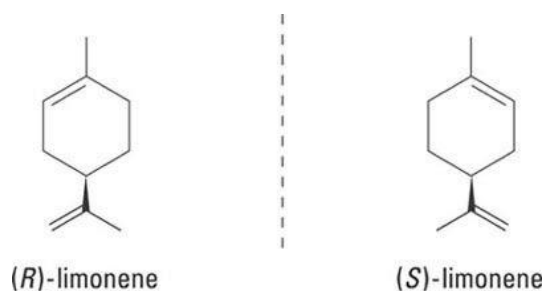
A més a més, l'oli de taronja restableix l'equilibri tot assecant la pell grassa, mantenint la pell saludable i juvenil, promovent la producció de col·lagen. En redueix la inflamació i hidrata la pell seca o arrugada, estimulant la circulació en la pell. També millora la pell propensa a l'acne, eliminant taques clares. En quant a l'estómac, ajuda a la digestió i regula els intestins, aliviant la diarrea i l'estrenyiment. L'oli de taronja estimula l'eliminació de residus i promou la micció, per lo que és útil en el tractament de l'obesitat, la retenció de líquids i del síndrome premenstrual. Entre altres efectes positius, també alleuja la inflamació de la psoriasis així com les èczemes i altre tipus de dermatitis.

D'altra banda, l'oli de taronja s'empra en el camp de la medicina, on alleuja el malestar de la bronquitis i la grip, ajuda a l'absorció de la vitamina C, ajuda al sistema immunitari, ajuda a prevenir els refredats i la grip i alleuja alguns dels símptomes associats al síndrome de fatiga crònica. També cura úlceres bucals i la gingivitis i redueix el mal de músculs adolorits i articulacions.

En el camp de la fusta, s'empra en la fabricació de mobles per a protegir-la d'insectes i danys, fent fàcil la neteja d'empremtes dactilars i de la brutícia en general. [20]

### 3.3. Limonè

El limonè és el component principal de l'oli essencial de la taronja. Pertany al grup dels terpens, en concret dels limonoides, que constitueixen una de les més àmplies classes d'aliments funcionals i fitonutrients, funcionant com antioxidants.



**Fig. 3.3.1.** Estructura química del limonè.

Posseeix un centre quiral, concretament un carboni asimètric. Per lo tant, existeixen dos isòmers òptics: el d-limonè i el l-limonè. La nomenclatura correcta IUPAC és R-limonè i S-limonè, respectivament, però s'empren més els prefixos d i l.

**Taula 3.4.1.** Propietats del limonè [23]

Propietat	Descriptor
Fórmula molecular	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>
Massa atòmica	136,23 g/mol
Densitat	0,84 g/ml
Solubilitat en aigua	Insoluble
Punt d'ebullició	178°C
Punt de fusió	-74,35°C
Punt d'inflamació	48°C
Temperatura d'autoignició	237°C

El limonè és un líquid incolor a temperatura ambient. La puresa del d-limonè comercial és aproximadament del 90-98%, essent la major part de les impureses monoterpens. Al tractar-se de dos isòmers, els seus olors són diferents, ja que el d-limonè fa olor a llimona (és el que s'extrau en aquest projecte) mentre que el l-limonè fa olor de pi.

El limonè és inflamable a una temperatura superior a 48°C, però no és tòxic. Per evitar la seva oxidació, s'ha de mantenir en un envàs perfectament tancat, en un lloc sec, ben ventilat i fora de la llum solar directa.

El limonè i els seus productes d'oxidació són irritants respiratoris i de la pell. S'empra com a dissolvent biodegradable, com agent de transferència de calor net i ambientalment innocu es emprat en processos alimentaris i farmacèutics. Es fa servir en productes de neteja i cosmètica pel seu olor agradable, com a dissolvent en resines, pigments, tints, pintures, adhesius, fragàncies, fluids refrigerants... entre molts altres usos. [21-23]



## 4. Pectines

### 4.1. Què són

Les pectines són compostos importants de la paret cel·lular de les plantes que actuen com a material enfortidor de la paret cel·lulòsica. Es tracta d'un polímer amb cadenes de 300 a 1000 unitats de  $\alpha$ -àcid galacturònic, amb un nombre variable de grups de metilèster units entre sí per enllaços  $\alpha$ -1,4. [24-26]

Les pectines es classifiquen segons el seu grau d'esterificació com d'alt o baix metoxil. Les primeres són aquelles en les que apareixen metilats més del 50% dels grups carboxílics, formant gels amb solucions riques en sucre (60-70%) i amb un pH entre 2,8-3,5 (són les que es troben a la pell de la taronja valenciana). Les pectines de baix metoxil es troben amb menys del 50% dels grups carboxil metilats i els gels es formen per entrecreuament dels ions de calci i no tenen una dependència forta del sucre però si de la temperatura, la formació de gel es dona en un pH de 3,1-3,5. [27,28]

### 4.2. Propietats i aplicacions

Les propietats funcionals de les pectines depenen del seu grau d'esterificació i dels grups funcionals que s'interposen entre les cadenes de l'àcid galacturònic, entre altres factors. [25]

Les pectines s'apliquen en la indústria dels aliments per les seves propietats espessidores, estabilitzants i gelificants per a la fabricació de nèctars, melmelades i confitures. En la producció de suc natural augmenten l'estabilitat de la terbolesa i la viscositat dels productes a base de tomàquet. Les pectines de baix metoxil s'empren en l'elaboració de fruites enllaunades per augmentar-ne la fermesa i el pes de la fruita. [26]

Pel seu poder emulsificant la pectina forma bones emulsions amb olis comestibles per a la fabricació de maioneses, gelats i olis essencials emprats en la producció de diferents gustos. [29]

En la indústria farmacèutica s'empren per les seves propietats hidroalcaloides i terapèutiques; per la seva acció antidiarreica, antivomitiva, desintoxicant, etc. A més a més, disminueixen els nivells de colesterol a la sang sense canviar els nivells de triglicèrids. També s'empren en odontologia, en la manufactura de cigarrets, etc. [30]

Recentment s'han trobat aplicacions de pectines en la fabricació de recobriments i pel·lícules d'empaquetament com alternativa als empaquetaments d'origen sintètic. [31]

S'estima que el consum anual de pectina al món és aproximadament de 45 milions de kg. [32]

## 5. Estat de l'art

### 5.1. Extracció de l'oli essencial

El desenvolupament a nivell industrial de l'elaboració d'olis essencials es basa en el coneixement dels mètodes d'extracció, que ajuden a determinar l'estructura i les propietats dels components de l'oli essencial. La major part d'aquestes mètodes estan basats en les diferències entre les propietats físiques dels components d'una barreja com són el seu punt d'ebullició, densitat, pressió de vapor, solubilitat, etc.

Un dels mètodes més emprats per a l'extracció dels olis essencials és la destil·lació per arrossegament amb vapor, no obstant, aquest mètode pot fer malbé l'oli degut a que pot produir reaccions d'oxidació, d'hidròlisi i de polimerització. Altres tècniques són l'extracció directa a reflux, l'extracció continua en Soxhlet, i, a nivell industrial, la més emprada és l'extracció amb fluids supercrítics i l'extracció premsada en fred. La puresa i el rendiment de l'oli essencial dependrà de la tècnica utilitzada per a l'aïllament. [33]

#### 5.1.1. Destil·lació

La destil·lació pot definir-se com l'evaporació parcial d'un líquid amb la transferència d'aquests vapors i la seva posterior condensació en una part distinta de l'aparell de destil·lació. [34]

El mètode consisteix en subministrar calor fent que el líquid de menor punt d'ebullició s'evapori primer i es condensi. Existeixen diferents tipus de destil·lacions, depenent l'ús de cadascun d'ells de les propietats del líquid que es vulgui purificar i de les impureses que el contaminen. L'èxit de cada tècnica depèn de varis factors com són la diferència en el punt d'ebullició dels compostos presents, la diferència en el punt d'ebullició dels compostos presents, la quantitat de mostra, l'aparell de destil·lació, la possible destil·lació simultània de dos components i la cura de la persona que utilitza l'equip.

En l'extracció de l'oli essencial s'empra la destil·lació per arrossegament de vapor, ja que es tracta d'una substància insoluble en aigua i lleugerament volàtil d'altres productes no volàtils que es troben a la mescla. El fet d'emprar aigua com a solvent, a més, permet que aquest oli pugui entrar en contacte directe amb els aliments, donat que les propietats de l'aigua no perjudiquen l'oli.

En un dels projectes estudiats, es va caracteritzar la matèria prima, mesurant el seu índex de maduresa i l'espessor de la pela de la taronja i, mitjançant la tècnica de destil·lació per vapor durant tres hores (comptant el muntat del sistema i l'escalfament de l'aigua), utilitzant aigua com a solvent, es va arribar a obtenir un rendiment d'extracció del 0.5% (p/p). Aquest rendiment és molt inferior als obtinguts en aquest projecte, però es troba dins la mitjana dels reportats, ja que en funció de la varietat de la fruita i de la seva maduresa, de l'equip emprat i del mètode d'extracció, la preparació de la mostra i els solvents emprats, normalment es parla de rendiments entre el 0.5 i el 0.8%: [33,35,36]

### **5.1.2. Extracció**

Molts mètodes d'extracció d'oli es basen en la solubilitat dels mateixos en diferents dissolvents, ja que la solubilitat d'un compost en un dissolvent és característica del compost i del dissolvent a qualsevol temperatura. Es coneix com extracció la separació d'un o més components d'una barreja mitjançant la diferència de solubilitat que presenten dos líquids no miscibles o bé mitjançant la dissolució d'algun dels compostos d'una barreja sòlida emprant un dissolvent adequat. [37]

Aquest mètode és el més emprat per aïllar i purificar un compost orgànic d'una barreja o de les seves fonts naturals. Es pot realitzar de forma discontinua, o "Batch", o de forma continua.

En el primer cas s'empra un embut de decantació en el que es col·loca el líquid que es vol extreure i el solvent, es tapa i agita, després es destapa per disminuir la pressió interna i es repeteix el procés varies vegades amb una nova porció de solvent per augmentar l'eficàcia de l'extracció. L'inconvenient principal és que es formen emulsions.

En el segon cas existeixen dos mètodes, l'extracció líquid-líquid, que consisteix en extreure líquids menys densos que l'aigua, i l'extracció de sòlids, on s'aplica el sistema Soxhlet, que extreu sòlids solubles d'una barreja de reacció i s'empra per extreure, per exemple, substàncies de plantes. [33]

### **5.1.3. Extracció directa a reflux**

Permet realitzar processos a temperatura constant, evitant la pèrdua de dissolvent, ja que aquest s'evapora i condensa en el refrigerant de reflux, tornant de nou al matràs.

En el matràs es col·loca la matèria vegetal, tallada en trossos petits, i el dissolvent. S'escalfa a reflux per extreure'n l'oli essencial, comptant com a temps de reflux des de

que cau la primera gota de dissolvent condensat. Es pot destil·lar l'excés de dissolvent en un equip de destil·lació simple o amb un rotavapor. [33]

#### **5.1.4. Extracció amb fluids supercrítics**

És una tècnica molt emprada en l'extracció d'olis essencials (aromes i fragàncies), medicines naturals, pesticides naturals, tabac lliure de nicotina, cafè i te descafeïnat, productes lliures de colesterol i en el tractament de residus orgànics industrials. Aquest procés s'empra quan l'oli essencial de l'escorça de la taronja està buida, és a dir, un cop el suc s'ha obtingut.

Un fluid és supercrític quan està sotmès a condicions superiors a la seva pressió i temperatura crítica. Aquests fluids tenen una gran capacitat de solvatació, que unit a l'enorme difusivitat que presenten, els permet penetrar a través de les matrius poroses aportant una gran versatilitat. Els fluids més emprats són el diòxid de carboni, l'aigua, l'età, l'etè, el propà, el xenó i l'òxid nítrós. [33]

#### **5.1.5. Extracció per premsat en fred**

Aquest mètode es basa en el premsat de la matèria vegetal de la que s'ha d'extreure l'oli a temperatures que fluctuen entre dels 10°C als 20°C, per evitar l'evaporació i pèrdua d'oli. El material vegetal es sotmet a pressió a través de premses tipus batch o en forma continua.[33]

#### **5.1.6. Altres mètodes**

Durant la fabricació de sucs, l'únic instrument que permet extreure'n els olis a la vegada que s'exprimeix el suc és l'extractor en línia, el qual aplica dutxes d'aigua a una temperatura de 15°C, durant l'extracció de l'escorça de la fruita. Aquest procés minimitza l'espai necessari, el consum d'energia i augmenta el rendiment. A més a més, l'aigua es recircula, de forma que es minimitza el seu consum. L'oli obtingut mitjançant aquest procediment, un cop separat de l'aigua obtinguda mitjançant centrifugació, té una qualitat màxima ja que no hi ha aportació tèrmica al procés. [4]

La tècnica d'extracció de solvent (també anomenada lixiviació) consisteix en eliminar un dels constituents d'un sòlid mitjançant un líquid solvent. El procés es pot emprar per a produir una solució concentrada d'un material sòlid valuós o per alliberar un sòlid insoluble. En aquest procés, s'empra un dissolvent químic amb una viscositat suficientment baixa com per a que pugui circular lliurement (com l'hexà) i saturar la llavor

triturada, extraient els olis. Un cop feta l'extracció, el solvent es condensa i recupera. En el rendiment d'aquest procés influeixen la mida de partícula (ja que a menor mida major és l'àrea interfacial entre el sòlid i el líquid i major la transferència de material), la temperatura d'extracció (a major temperatura augmenta la solubilitat del material a extreure) i l'agitació (mitjançant la difusió tèrbola s'incrementa la transferència de material de la superfície a les partícules).

Un altre mètode emprat és l'extracció amb dissolvent assistida per microones (MASE), on es combinen les microones i l'extracció amb dissolvent tradicional. Aquest mètode acurta temps, disminueix el consum de dissolvent, augmenta la quantitat extreta i permet obtenir millors productes a un menor cost. [20]

## **5.2. Extracció conjunta de l'oli essencial i de les pectines**

En general, l'extracció de la pectina es veu afavorida per una hidròlisi àcida i és molt important controlar el temps, la temperatura i el pH del medi d'extracció. Així doncs, els passos són els següents: es selecciona i es neteja la taronja escollida, es pela, es seca a temperatura ambient l'exocarpi, es seca a l'estufa a 60°C fins assolir un pes constant, es tritura, s'extreu amb aigua acidulada a 70°C durant 10 minuts, es deixa reposar 30 minuts, es filtra, i s'exprimeix el residu sòlid. Seguidament s'afegeix al filtrat 1.5 volums d'alcohol isopropílic i es filtra, es renta i seca a 60°C.

Cal recordar que l'objectiu principal d'aquest projecte ha estat l'optimització del procés d'extracció de l'oli essencial de la taronja. No obstant, també s'han realitzat unes primeres proves on s'han intentat extreure de forma conjunta l'oli i les pectines.

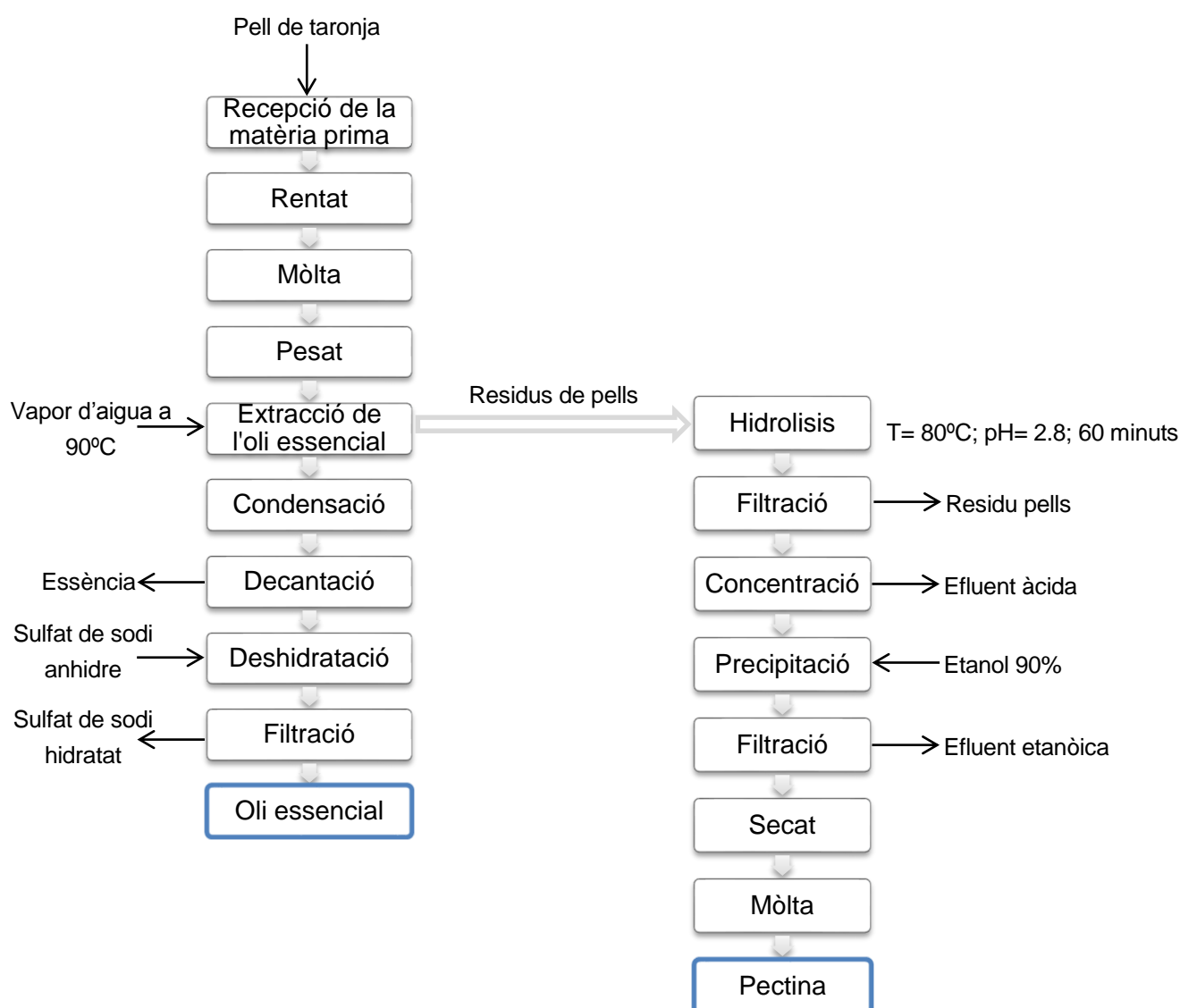
En un dels treballs consultats, s'explica com s'extreu l'oli essencial per hidrodestil·lació assistida per radiació de microones emprant un equip de destil·lació amb escalfament per radiació de microones mitjançant un forn convencional amb potencia de sortida de 720W. Per fer-ho, les pells juntament amb les membranes i les vesícules del suc, es van tallar en trossos de 4 cm<sup>2</sup>, es van barrejar amb 150 mL d'aigua destil·lada i es va procedir a l'extracció durant 40 minuts, dividida en intervals de 10 minuts.

Els subproductes de l'extracció de sucs, així com els residus de la hidrodestil·lació, es van passar per una picadora, se'ls va afegir aigua destil·lada en ebullició, àcid clorhídric 6N (amb la finalitat de reduir el pH fins a 2) i es va bullir durant 15 minuts. Es va filtrar i es va repetir l'extracció àcida sobre el residu dos cops més. L'últim residu es va rentar varies vegades amb aigua en ebullició. Al filtrar se li va afegir alcohol comercial i es va deixar

reposar durant dos hores per a que precipitessin les pectines. Seguidament es va centrifugar a 5000 rpm durant 20 minuts, es van separar les pectines, es van assecar a 40°C i es van quantificar per gravimetria.

En total, es va obtenir un rendiment màxim del 0.20% en l'extracció de l'oli (en la bibliografia s'observen altre treballs amb resultats similars, arribant el màxim al 0,4%) i un rendiment de pectina en base seca màxim del 21,8% dels subproductes d'extracció dels sucres cítrics i un 42,7% dels residus romanents de la hidrodestil·lació. [30,38,39]

Així doncs, en general, en l'extracció conjunta de l'oli essencial i de les pectines, el procediment és el que segueix:



**Fig. 5.2.1.** Procés d'obtenció d'oli essencial i pectines a partir de les pells de taronja [40].

## 6. Metodologia

### 6.1. Materials i equips utilitzats

En la realització d'aquest projecte s'ha incorporat a la destil·lació amb arrossegament per vapor un pas previ, el reflux. Així, doncs, analitzant els resultats obtinguts per Anna Mas Herrador [1], es va observar que l'addició d'aquest pas generava un increment important en el rendiment d'extracció de l'oli essencial. A continuació es detallen els equips de laboratori i els materials emprats en el procés d'extracció de l'oli essencial i en la seva identificació. Primerament s'indiquen aquells materials emprats en les diferents etapes del procés i, a continuació, s'especifiquen aquells exclusius durant el reflux i la destil·lació.

#### 6.1.1. Materials

- Àcid cítric, *Panreac*
- Àcid clorhídric al 37%, *Panreac*
- Àcid sulfúric al 96-98%, *Panreac*
- Aigua destil·lada
- Agitador magnètic *Agimatic-N*, de la casa *Selecta* (permet regular revolucions i temperatura)
- Balança analítica *KERN- MOD. PFB300* (fins 300 g, amb sensibilitat de 0,001 g)
- Balança *Gram, HGS-300* (fins 300 g amb sensibilitat de 0.01g)
- Bàscula *Sartorius, QS64B* (fins 64 Kg amb sensibilitat de 5 g)
- Batedora de vas *Demoka*
- Bureta 25 ml
- Bureta 50 ml
- Càpsula Petri
- Centrifugadora *S-240* de *Selecta*
- Colador de tela
- Dessecador
- Dissolució de permanganat potàssic ( $\text{KMnO}_4$ ) 0,1N
- Dissolució de  $\text{KMnO}_4$  0,01N
- Embuts cònics (diferents mides)
- Embut de decantació de 100 ml
- Embut de decantació de 25 ml
- Bec bunsen



- Envasos de vidre de diferents mides
- Equip d'ultrasons *Ultrasonic LC 30 H* de la casa *Elmasonic* amb freqüència 37Hz (permet modular temps i temperatura)
- Erlenmeyer de 100 ml
- Erlenmeyer de 250 ml
- Espàtules
- Estufa elèctrica *DIGITHEAT de Selecta*
- Estufa elèctrica de *Heraeus*
- Etanol
- Graella tubs d'assaig
- Guants
- Manta agitadora calefactora
- Pell de taronja prèviament (rentada o no, assecada i molturada)
- Paper de filtre
- Pera
- Permanganat potàssic
- pHmetre
- Pinça de tres dits amb nou
- Pipetes aforades (diferents volums)
- Pipetes graduades (diferents volums)
- Pipetes Pasteur
- Premsa per a pastilles d'IR de la casa *Specac*
- Provetes
- Reactius de Fehling A i B (hidròxid de sodi en lleties (Totpur), sulfat cúpric pentahidratat (*Panreac*) i tartrat de sodi dihidratat (*Panreac*))
- Reixeta
- Suport universal
- Tamisador *Retsch*
- Tiosulfat sòdic anhidre, *Panreac*
- Trípod
- Tubs d'assaig
- Tubs *ependorf*
- Vas de precipitats de 100 ml
- Vas de precipitats de 250 ml
- Vas de precipitats de 1000 ml
- Vidre de rellotge

### 6.1.2. Equip emprat per al reflux

- Manta calefactora de matrassos de 1 L amb selector de potència de *Selecta JP*
- Matràs esfèric d'1 L d'*AFORA*
- Pinça de tres dits
- Refrigerant de vidre 1565/E 29/32 d'*AFORA*
- Suport universal
- Tubs de goma

### 6.1.3. Equip emprat en la destil·lació per arrossegament de vapor

- Col·lector colzat (allargador)
- Manta calefactora de matrassos de 1 L amb selector de potència de *Selecta JP*
- Matràs erlenmeyer de 100 ml
- Matràs esfèric d'1L d'*AFORA*
- Peça de destil·lació, sortida 75°C
- Pinça de tres dits
- Pinça per unions de ròtula (2)
- Refrigerant de vidre 1565/E 29/32 d'*AFORA*
- Suport universal
- Tubs de goma

## 6.2. Etapes del procés

### 6.2.1. Recol·lecció de les pells



**Fig. 6.2.1.1.** Pells recol·lectades.

En aquest projecte es van emprar pells de taronges utilitzades tant per fer suc com per ser menjades com a fruita. Les primeres eren tallades per la meitat i, un cop extret el suc, es retiraven manualment les restes d'endocarpi. Les segones eren tallades amb un ganivet i separades de la taronja, de forma que quedaven les pells sense restes de la fruita.

Les restes d'endocarpi, la pell que recobreix els grills que conformen la polpa, les fulles i l'eix central de la taronja es rebutjaren.

Cal remarcar que totes les pells que es van emprar van ser del tipus Valencia i es van aconseguir a partir de diferents establiments comercials de l'àrea metropolitana de Barcelona.

### **6.2.2. Rentat de les pells**

La neteja de la pell es fa per treure'n les impureses, especialment aquelles substàncies que s'han addicionat a la part exterior del fruit per tal de que resulti, visualment, més atractiu (busquen millorar la brillantor, el color i la textura). Habitualment, són ceres i resines.

En aquest projecte es va constatar fins a quin punt aquestes impureses afecten en el procés d'extracció de l'oli essencial, observant-se diferències significatives en els rendiments obtinguts. A tal efecte, es van fer proves amb pells sense rentar i altres (la majoria) amb pells netes.

Per netejar les pells es va fer servir aigua i sabó (rentaplats). En general, es posava sabó en una esponja i es gratava la pell de la taronja, intentant eliminar la major quantitat possible de ceres. Un cop rentades, s'aclarien amb aigua freda (ja que l'aigua calenta pot provocar la pèrdua de productes volàtils els quals poden formar part dels olis essencials). En aquest punt, les pells estaven llestes per ser assecades.

### **6.2.3. Assecat de les pells**

Un cop rentades, les pells s'assequen fins a pes constant (es considerarà constant quan durant, com a mínim, dos dies es mantingué constant), aconseguint així la deshidratació del flavedo i l'albedo. Aquesta etapa és crucial en el rendiment d'extracció de l'oli essencial, de forma que, tot i que inicialment es van fer experiments amb pells assecades a temperatura ambient, es va procedir a determinar quina era la temperatura òptima d'assecat en una estufa, de forma que es poguessin obtenir resultats reproduïbles industrialment i s'evités l'aparició de fongs.

L'assecat natural consisteix en deixar eixugar les pells de taronja a temperatura ambient, en un lloc sec i ventilat. Ara bé, el problema d'aquest tipus d'assecat radica en que, en funció de les condicions climàtiques, les pells poden trigar més o menys temps en perdre l'aigua, trigant de mitja uns 10 dies si es tallen en trossos petits i, fins i tot, 15 dies si es deixen tal qual un cop se li extreu l'endocarpi. Aquest període de temps tant ampli es va constatar tot comparant els resultats obtinguts en època estival respecte

els que es van obtenir en època hivernal, comprovant-se la gran importància de la humitat relativa. Calia que aquesta fos baixa ja que, d'aquesta manera, s'afavoria una baixa 'activitat de l'aigua a l'interior de la pell.

D'altra banda, amb aquest tipus d'assecamment, periòdicament calia anar girant les pells per evitar que hi hagués zones que, en no estar ben airejades, s'hi desenvolupessin floridures. Cal dir que, aquest mètode requereix de molt espai a l'aire lliure per a que les pells s'assequin correctament. Una alternativa és situar-les esteses en una superfície i, mitjançant un ventilador, accelerar el procés, però, tot i així, en funció de la temperatura ambient, variarà el temps d'assecamment.



**Fig. 6.2.3.1.** Pells posades a assecar a temperatura ambient i detall d'una pell florida.

En quant a l'assecamment tèrmic, es va realitzar dins de les dues estufes esmentades en el punt 6.1.1 d'aquesta memòria. Es van assecar les pells sense tallar-les en trossos petits, a 40, 60, 70, 90, 100 i 110°C. A major temperatura, menor era el temps que les pells havien d'estar dins de l'estufa per arribar a pes constant, però, tot i així, per temperatures iguals o superiors a 60°C es va establir un temps d'assecamment de 24 hores, marcant aquest com un paràmetre constant.

Tot i que, en general, amb 24 hores les pells arribaven a pes constant si es tornaven a introduir a l'estufa a una temperatura superior tornaven a perdre pes. Aquest fet es va interpretar com l'observació de la pèrdua d'aigua estructural (fortament retinuda per l'estructura de la pell) i, en funció de la temperatura, d'altres substàncies volàtils. Com que aquest procés podia arribar a afectar els components de l'oli essencial no es van superar els 110°C.

A la taula 6.2.3.1 es resumeixen els temps d'assecamment per a cada temperatura:

**Taula 6.2.3.1.** Temps d'asseccament respecte la temperatura

Temperatura assecament	Temps mig d'asseccament
Temperatura ambient (època estival, 25-30°C, senceres)	15 dies
Temperatura ambient (època estival, 25-30°C, trossos petits)	10 dies
Temperatura ambient (època hivernal, 5-10°C, senceres)	40 dies
Temperatura ambient (època hivernal, 5-10°C, trossos petits)	30 dies
40°C, senceres	4 dies
60°C, senceres	24 hores
70°C, senceres	24 hores
90°C, senceres	24 hores
100°C, senceres	24 hores
110°C, senceres	24 hores

S'ha de remarcar el fet de que a 40°C, en estar en un lloc sense humitat, el temps d'asseccament es va reduir significativament.

**Fig. 6.2.3.2.** Pells assecades a l'estufa de menor a major temperatura (40, 70, 90 i 110 °C)

Tant l'asseccament natural com el tèrmic són eficaços a l'hora d'eliminar l'aigua, sempre i quan es controli que la temperatura d'asseccament no sigui tant alta com per a carbonitzar les pells. En la part experimental es poden observar les diferències en els rendiments obtinguts a partir d'ambdós tipus de pells (a l'*Annex B* es troben les taules del control de pes de les pells durant tot el procés).

En conclusió, l'asseccament tèrmic resulta millor alternativa que no pas l'asseccament natural, ja que és més reproduïble, còmode i presenta un estalvi de temps significatiu. En definitiva és més fiable tot i que calguin aparells elèctrics per dur-lo a terme.

Cal remarcar que si un cop assecades i molturades les pells es tornen a ficar a l'estufa, difícilment s'arriba a un pes constant, degut a que en tenir més superfície activa, amb major facilitat es perden els compostos volàtils que contenen.

#### **6.2.4. Mòlta de la pell de taronja**

Un cop seques, les pells es van triturar amb l'ajut d'un vas americà, transformant els trossos de pells de taronja en un producte granulós suficientment petit com per a poder tractar-los després al laboratori.

Donat que la mida de la pell és un factor crític en aquest projecte (analitzat a l'apartat 7.2.1), les pells es van sotmetre a una anàlisi granulomètrica.

#### **6.2.5. Tamisat de les pells de taronja**

La pell triturada es va disposar sobre una columna de tamisos per tal de realitzar una classificació granulomètrica de la mateixa.

Per a realitzar aquesta operació es van fer servir una sèrie de tamisos de diferents diàmetres de malla acoblats en una columna on a la part superior es va col·locar el tamís amb el diàmetre de malla superior. Per la seva part superior s'hi abocà la totalitat de la pell a tamisar i successivament, i de forma descendent, es van col·locar, del diàmetre més gran al més petit, la resta de tamisos com s'observa a la figura 6.2.5.1.

Una vegada la totalitat de la pell restava a l'interior del tamís superior es procedia a posar en marxa la columna de tamisatge gràcies als moviments rotatoris de l'excèntrica. D'aquesta forma es forçava la separació de la pell a tota la columna en funció de la seva mida.

Habitualment, la quantitat de pell de taronja a tamisar va ser d'uns 250 grams i el temps de tamisatge es va fixar en 45 minuts (si la quantitat a tamisar era petita o molt gran, aquest temps variava entre 30 i 60 minuts). Després d'aquest període de temps, el tamisador s'aturava i es recollia, per separat, la pell dipositada en cadascun dels tamisos, fins arribar a l'extrem inferior de la columna on hi restava un plat sense trama (plat cec) que recollia la mida de partícula inferior a la de la trama de l'últim tamís.

Tot i que, en principi, la suma de la massa recollida en el conjunt de tots els tamisos hauria de ser igual a la introduïda a l'inici del procés, experimentalment no és així ja que, en el procés de transvasar es pot produir una pèrdua de pes (vegeu l'*Annex B*).

Al laboratori es disposava de tamisos amb malles dels següents diàmetres: 2 mm, 1 mm, 800 µm, 630 µm, 500 µm, 315 µm, 250 µm, 200 µm, 150 µm i 100 µm. Una vegada es va fer l'anàlisi granulomètrica de diferents mostres es va optar per agrupar els diàmetres de

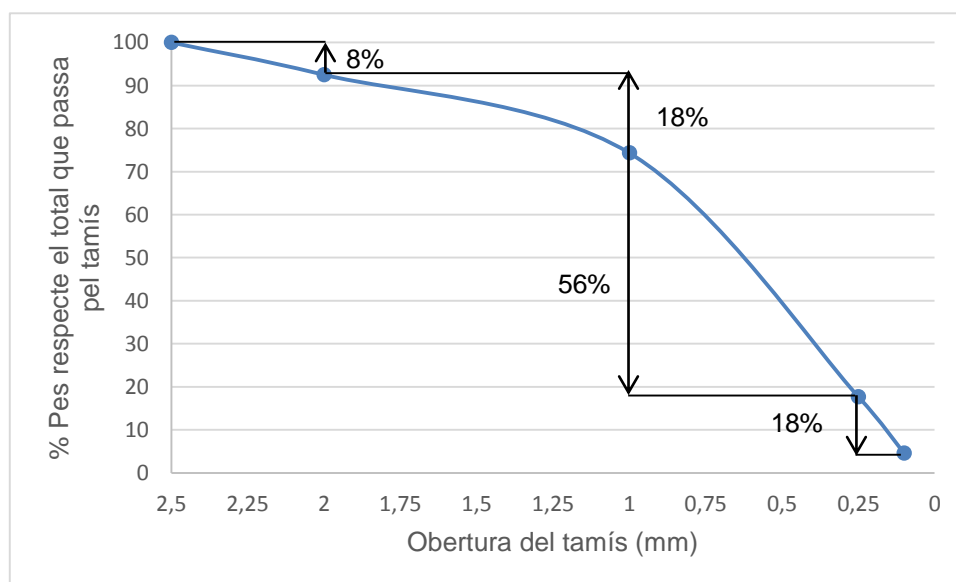
les partícules en tres grups que van determinar les malles (trames) de 2 mm, de 1 mm i de 250  $\mu\text{m}$ .



**Fig. 6.2.5.1.** Columna de tamisatge i detall d'una de les malles.

#### 6.2.5.1. Anàlisis granulomètrica

La influència de la mida de partícula va resultar un factor clau en l'extracció de l'oli essencial de la pell de taronja. A la gràfica següent s'observa la distribució de la mida de partícula de les pells que, prèviament, s'havien molturat amb la batidora de vas Demoka quan es va fer el tamisatge amb els amb tamisos de 2, 1 i 0,25 mm (s'ha posat com a referència 2,5 mm per a indicar que per aquesta mida passaria tota la pell).



**Fig. 6.2.5.1.1.** Corba granulomètrica de la pell de taronja molla.

Com s'observa, el 92% de la mostra té una mida menor als 2 mm, un 74% menor a 1 mm i un 18% menor a 0,25 mm. Així doncs, la major part de la pell de taronja queda retinguda al plat amb una malla d'una mida superior a 0,25 mm (gairebé el 60%).

#### **6.2.6. Extracció de l'oli essencial i, en el seu cas, de les pectines**

A partir dels resultats experimentals d'un treball anterior [1], es va optar per sotmetre les pells a un reflux previ abans de destil·lar-les per extreure'n l'oli essencial.

De manera sistemàtica, es pesaven 50 grams de la pell de taronja a destil·lar (pell neta o bruta, d'una mida determinada) i s'introduïen a un matràs esfèric d'1 L de capacitat i, tot seguit, s'hi adicionaven 600 ml d'aigua destil·lada (essent el matràs d'un litre no es pot posar molt més volum de líquid, ja que si no es produiria una ebullició correcta) i unes boles de vidre per homogeneïtzar l'ebullició.

Es va adoptar aquesta proporció de pes de pell de taronja i volum d'aigua ja que la pell de taronja molta té una gran capacitat per absorbir aigua (major quan menor és la mida de la partícula). Com que la pell emprada estava molturada resultava complicat obtenir uns processos de reflux i destil·lació ràpids i efectius ja que la massa de la pell de taronja tenia tendència a compactar-se dins el baló de manera que, durant el procés d'ebullició, podia arribar a desplaçar-se verticalment i arribar a obturar el tub del refrigerant. Aquest fenomen es produïa sobretot quan la pell de taronja tenia una mida inferior a les 250 µm.

D'altra banda, quan es van fer proves utilitzant 25 g, 27,81 g i 40 g, de pell de taronja amb la quantitat d'aigua destil·lada proporcional en cadascun dels casos, la quantitat d'oli obtingut respecte de la massa introduïda no va ser proporcional, és a dir, introduir la meitat de la massa no implica obtenir-ne la meitat d'oli.

##### **6.2.6.1. Reflux de les pells**

Una vegada introduïda la mostra de pell de taronja en el matràs (calderí) se'l situava a l'interior de la manta calefactora i, tot seguit, es col·locava el refrigerant de vidre i es connectaven els tubs de goma de manera que l'aigua freda circulés en sentit ascendent per l'interior de la camisa de vidre del refrigerant, tal com es pot apreciar a la figura 6.2.6.1.1.

Un cop connectada l'aigua de recirculació, s'engegava la manta. La potència d'aquesta es podia controlar, influint considerablement en els resultats obtinguts, com s'observa a l'apartat 7.2.2. La regulació de la manta era discreta, presentant tres nivells de potència. A marxa 3 l'ebullició era molt violenta i la massa de la pell de taronja arribava a col·lapsar



el pas des de el calderí cap al refrigerant. Per tal d'evitar aquesta situació es va decidir treballar a marxa 1 o 2. En aquestes condicions, una vegada la mostra del calderí arribava a bullir, els vapors que arribaven al tub refrigerant condensaven degut a l'intercanvi de calor amb l'aigua freda que circulava per la camisa del refrigerant i, com a conseqüència, precipitaven al matràs, produint-se un reflux constant.

El temps de reflux va ser un dels paràmetres a optimitzar en aquest projecte, de forma que es van fer proves a 30, 45, 60, 75 i 120 minuts, comptant sempre des de que la mostra arrancava a bullir, com s'aprecia a la figura 6.2.6.1.2.



**Fig. 6.2.6.1.1.** Equip de reflux. **Fig. 6.2.6.1.2.** Mostra bullint.

#### 6.2.6.2. Destil·lació de les pells

Un cop finalitzat el temps de reflux, calia deixar refredar el sistema fins que, manualment, es pogués manipular l'equip de vidre. Tot seguit, es substituïa l'equip de reflux pel de destil·lació simple, en el ban entès que quan més temps es trigava en fer aquest canvi d'instrumentació, més freda restava la mostra dins el calderí i, per tant, més temps trigava en tornar a bullir i en començar a destil·lar-se, allargant el temps total d'extracció.

Aquesta operació de destil·lació, es va fer escalfant el calderí en les mateixes condicions que en l'operació anterior (reflux), es a dir, la manta calefactora sempre va treballar bé en la posició 1, bé en la 2, però mai en la 3.

A la figura 6.2.6.2.1 es pot apreciar una imatge de l'equip de destil·lació simple que es va fer servir. Es va fixar en 100 mL el volum de destil·lat (hidrolat) ja que es va comprovar que a volums superiors no hi havia una diferència significativa en el volum d'oli essencial recollit.

D'altra banda, el termòmetre va marcar sempre una temperatura d'ebullició entre 99 i 100°C, que es corresponia a la composició dels vapors que es desprenien de la mescla situada a l'interior del calderí. De fet, al començament de la destil·lació la temperatura s'estabilitzava al voltant dels 99°C (període en el que sortien conjuntament el vapor d'aigua i els components volàtils arrossegats per aquest vapor). Posteriorment, quan només sortia vapor d'aigua la temperatura arribava a estabilitzar-se als 100°C.



**Fig. 6.2.6.2.1.** Equip de destil·lació.

### 6.2.6.3. Tractament posterior de les pells



**Fig. 6.2.6.3.1.** Residu al colador de roba.

Un cop finalitzada la destil·lació, es filtrava el contingut del calderí mitjançant un colador de roba. Calia fer servir un colador de roba ja que el contingut de sòlids en suspensió procedents, sobretot, de la fracció de fins de la pell de taronja provocaven la colmatació dels filtres de paper.

El líquid restant (residu) es deixava en un recipient obert amb l'objectiu de que es refredés, ja que si es tancava en calent, en pocs dies hi apareixien fongs.

D'altra banda, la pell, un cop eixugada, es passava a un cristal·litzador i es ficava a l'estufa per assecar-la, ja que les primeres mostres que es van deixar assecant a temperatura ambient tendien a florir-se (les diferències de pes entre les quantitats ficades a destil·lar i la massa final es troben a l'*Annex B*, on també es troben imatges d'aquesta part del procés).

El líquid residu, quan la mostra es tractava amb àcid, era del que s'extreien posteriorment les pectines, procés explicat a l'apartat 7.4.

#### 6.2.6.4. Obtenció de l'oli essencial

El destil·lat de la barreja (l'hidrolat) contenia l'oli essencial, immiscible en aigua. Degut a la diferència de densitats restava per sobre de la fracció aquosa i era fàcilment separable mitjançant un embut de decantació (vas florentí). Seguidament, mitjançant un *eppendorf* graduat es mesurava la quantitat d'oli essencial que s'havia obtingut en cadascun dels procediments per poder determinar-ne el rendiment de l'extracció.

Un cop separat l'oli, se li afegia sulfat de sodi anhidre i, mitjançant agitació magnètica i una posterior filtració, obteníem la substància anhidra la composició de la qual es pot apreciar en els cromatogrames corresponents (vegeu el capítol 8), tot i que el component majoritari n'és el limonè.

#### 6.2.7. Caracterització química

Una vegada feta la destil·lació i la separació de l'oli essencial contingut en el destil·lat es va procedir a fer un seguiment de la matèria orgànica a través de dos assajos: identificació de sucres reductors, mitjançant l'assaig de Fehling, i determinació de la matèria orgànica mitjançant una permanganimetria.

##### 6.2.7.1. Assaig de Fehling

El reactiu de Fehling, també conegut com a Licor de Fehling, és una dissolució descoberta pel químic alemany Hermann von Fehling que s'utilitza per a la detecció de substàncies reductores, particularment sucres reductors.

Els sucres reductors són tots aquells sucres que tenen un grup carbonil lliure (aldehid) i que, en determinades condicions, redueixen les sals cúpriques mitjançant el mètode de Fehling. Aquest sucres són els monosacàrids (la glucosa, la fructosa, la lactosa...) i alguns disacàrids, per bé que la sacarosa no té aquesta propietat.

Aquest mètode consisteix en posar en contacte el sucre reductor amb una solució d'una sal de coure en medi bàsic. Com a conseqüència té lloc una reacció redox en la que el grup aldehid s'oxida fins a grup carboxílic (passant del segon al tercer grau d'oxidació de les substàncies orgàniques) i l'ió cúpric ( $\text{Cu}^{2+}$ ) es redueix a ió cuprós ( $\text{Cu}^+$ ), formant un

precipitat d'òxid cuprós ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) de color ataronjat característic. La reacció que es produeix és la següent:



A la pràctica, es fan servir dues solucions aquoses:

- Reactiu A: solució al 3,5% de sulfat cúpric cristal·litzat. Es prepara dissolent 35 g de sulfat cúpric en 1 litre d'aigua destil·lada.
- Reactiu B: solució consistent en la dissolució de 150 g sal Seignette (tartrat mixt de potassi i sodi) i 3 g d'hidròxid de sodi al 40% en 1000 ml d'aigua destil·lada. [41, 42]

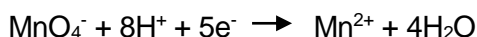
Per realitzar la prova, primer es posava la mostra en un tub d'assaig, a continuació s'afegia el reactiu B i, finalment, l'A. Seguidament s'escalfava la mostra en un bany maria i s'observaven els resultats.

#### 6.2.7.2. Permanganimetria

Tots els mètodes analítics per a conèixer el contingut aproximat de matèries orgàniques es basen en la utilització de oxidants químics forts en presència de catalitzadors. Un dels mètodes habituals és el permanganat, amb el qual es treballa en medi àcid.

La permanganimetria és un procés de valoració volumètrica d'oxidació-reducció mitjançant l'ús de solucions valorades de permanganat potàssic. Aquestes valoracions no necessiten indicador, ja que el punt final es coneix perquè la solució passa a ser d'un color rosat. De fet, 0,01 ml d'una dissolució 0,01N de permanganat és suficient per donar-li un color perceptible a 100 ml d'aigua.

En medi suficientment àcid el permanganat evoluciona des de l'estat de  $\text{Mn(VII)}$  fins a  $\text{Mn(II)}$  segons la semireacció següent:



Com s'ha esmentat, aquesta semireacció només té lloc treballant amb àcids forts, ja que si el medi és menys àcid els productes resultats poden ser  $\text{Mn(III)}$ ,  $\text{Mn(IV)}$  o  $\text{Mn(VI)}$ , depenent de les condicions de la reacció.

En aquest projecte el mètode d'oxidabilitat del permanganat s'ha utilitzat per determinar la presència de matèria orgànica (MO) en dissolució aquosa mitjançant l'oxidació del permanganat potàssic en calent i en medi àcid segons la reacció següent:

Matèria orgànica reduïda +  $\text{KMnO}_4 \rightarrow$  Matèria orgànica oxidada

Per aconseguir el medi àcid s'utilitzava àcid sulfúric concentrat al 96-98% i, per mantenir el calor, s'escalfava la dissolució mitjançant un Bunsen. Inicialment, la reacció del permanganat era lenta i, en quant ja s'havien addicionat les primeres gotes, la reacció es tornava pràcticament instantània. Es considerava que s'arribava al punt final de la valoració quan es mantenia el color del permanganat per un període de temps superior a un minut. [43,44]

En aquest projecte es va valorar la matèria orgànica present tant a l'hidrolat com al residu del destil·lat. En el cas del residu es centrifugava un volum i es determinava el contingut de MO tant en la part superior com en la inferior (en la que restava la fracció de fins de la pell de taronja que havien traspassat el colador de roba).

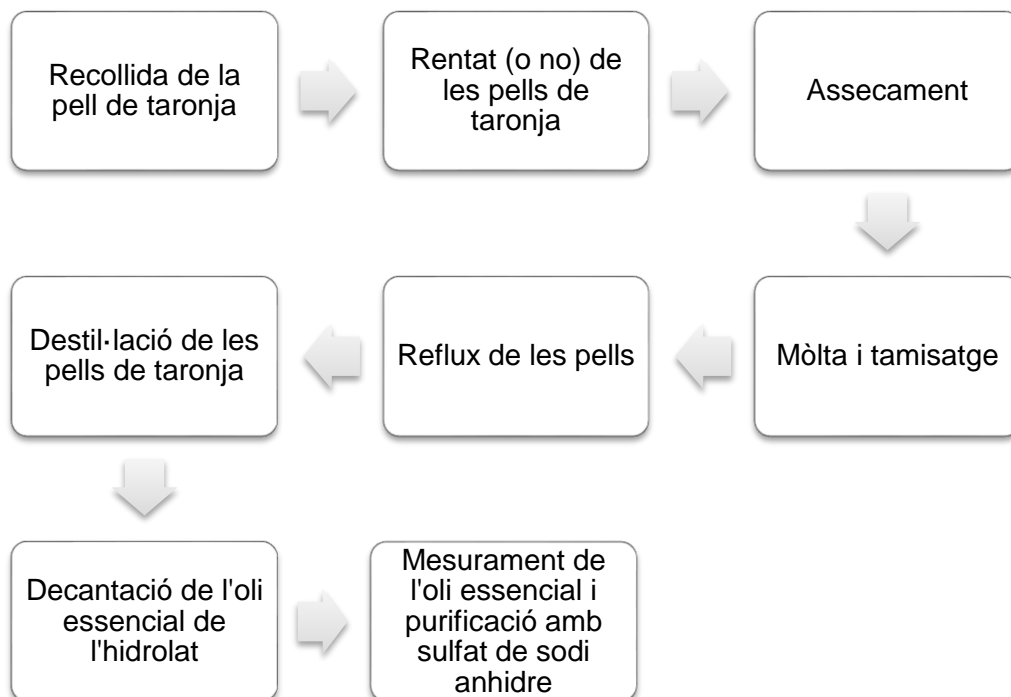
En el cas de l'hidrolat, s'agafaven 5 ml i se li addicionaven 3 ml de l'àcid sulfúric esmentat i 20 ml d'aigua destil·lada, seguidament es valorava amb  $\text{KMnO}_4$  0,01N. En el cas del residu, s'agafava 1 ml de la part de la mostra a estudiar i se li addicionaven 10 ml d'àcid sulfúric i 24 ml d'aigua destil·lada, i es valorava amb permanganat potàssic 0,1N. Per tant, la mostra a tractar sempre era de 25 ml.

Sobretot en el cas de l'hidrolat era important tenir un valor de referència (prova en blanc) per tal de poder determinar el contingut de MO amb major exactitud. Aquesta prova en blanc es va realitzar addicionant 3 ml de l'àcid sulfúric a 25 ml d'aigua destil·lada i fent, tot seguit, la valoració amb permanganat potàssic 0,01N.

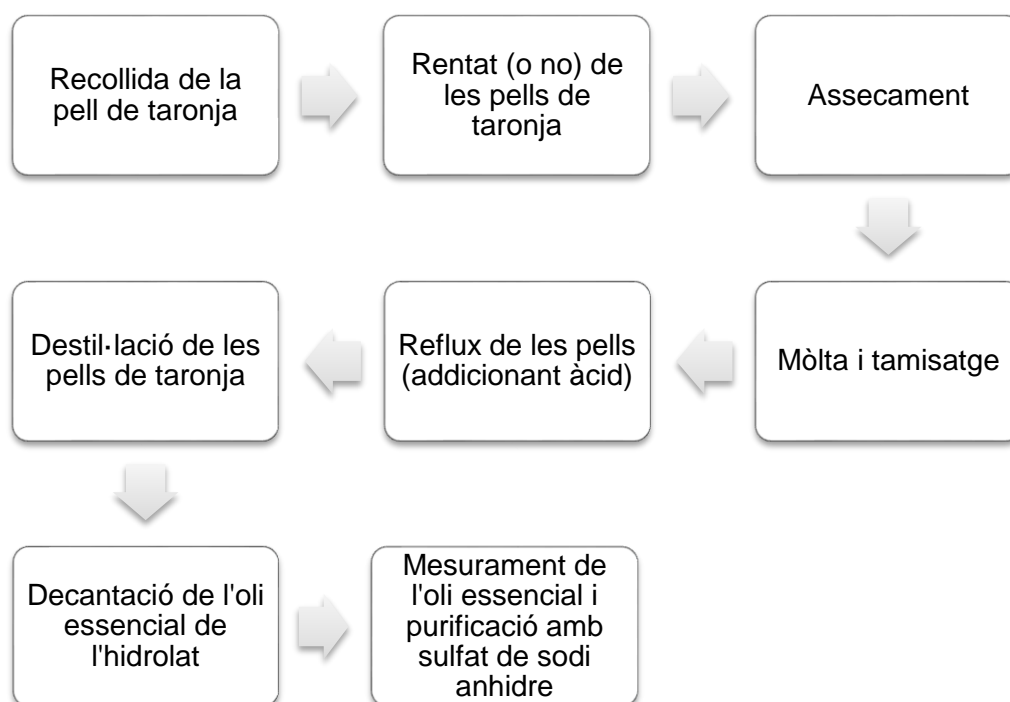
## 7. Resultats experimentals

### 7.1. Diagrames de flux

Amb el següent diagrama de flux es pretén representar gràficament els diferents passos dels quals consta el procés d'extracció de l'oli essencial i, en el seu cas, de les pectines. Així mateix, s'inclou un bloc on es considera el tractament amb ultrasons al que s'han sotmès algunes mostres per valorar la seva influència:

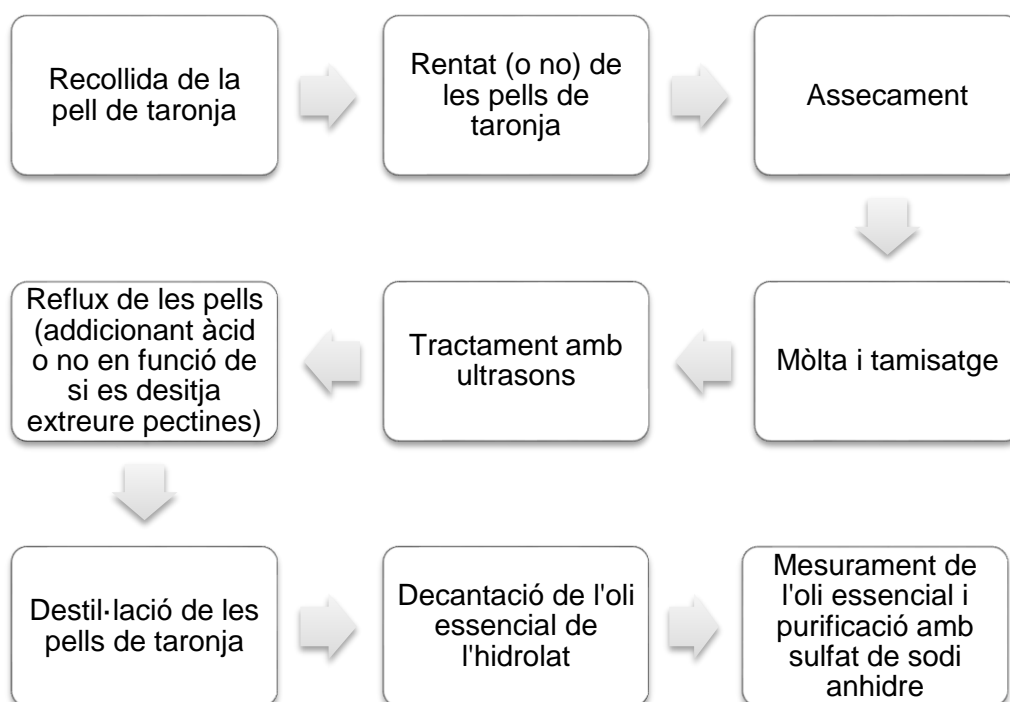


**Fig. 7.1.1.** Diagrama de flux de l'extracció de l'oli essencial de la pell de taronja.



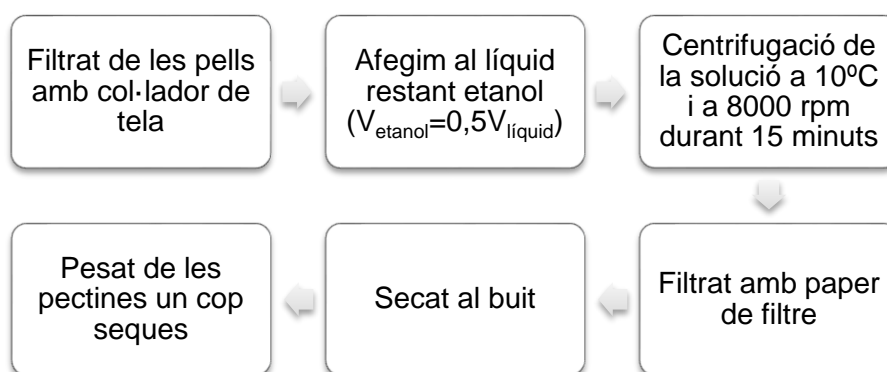
**Fig. 7.1.2.** Diagrama de flux de l'extracció de l'oli essencial i les pectines de la pell de taronja.

En el cas d'aplicar ultrasons, les pells i el líquid extrets es van tractar per separat, aplicant reflux i destil·lació a les pells (a les quals se lis afegia aigua destil·lada) i només destil·lant el líquid. Es va fer d'aquesta forma per poder veure com afectava a cadascuna de les parts per separat i poder determinar-ne el rendiment d'extracció de l'oli essencial. A la Fig. 7.1.3 es mostra el diagrama de flux corresponent a aquesta part del projecte i a l'apartat 7.5 s'explica amb deteniment aquest tractament i els resultats obtinguts.



**Fig. 7.1.3.** Diagrama de flux de l'extracció de l'oli essencial i les pectines de la pell de taronja aplicant ultrasons.

Un cop extret i purificat l'oli essencial, en el cas d'haver afegit àcid al procediment, les pectines s'extreuen del líquid residu restant al baló. El diagrama de flux és el que segueix:



**Fig. 7.1.4.** Diagrama de flux del tractament de les pectines.

En experiències posteriors al desenvolupament d'aquest projecte, s'han realitzat proves afegint una proporció superior d'etanol respecte al líquid tractat, obtenint-se millors resultats conforme aquesta quantitat augmenta (Fig. 7.1.5).





**Fig. 7.1.5.** Influència de la quantitat d'etanol en la precipitació de les pectines.

De la bibliografia se'n desprèn que l'obtenció de les pectines convé assecar-les a 50°C durant dues hores en una estufa de buit (aproximadament a -100 mm Hg). En no disposar d'aquesta instrumentaria al laboratori, es van assecar a l'estufa a pressió atmosfèrica.

Finalment, les pells filtrades s'assecaven i es deixaven per a la seva utilització en un altre projecte que es feia de forma simultània a aquest.

## 7.2. Influència dels diferents paràmetres en el rendiment d'extracció de l'oli essencial

En l'extracció de l'oli essencial intervenen diversos paràmetres. Per tal de determinar-ne les condicions òptimes, s'han anat variant un a un, per tal de determinar-ne la seva influència.

D'altra banda, per determinar-ne el rendiment, en tots els apartats s'ha seguit el mateix procediment:

$$\text{Rendiment } (\% \eta) = \frac{V_{\text{oli}}(\text{ml}) \cdot \rho_{\text{oli}} \left( \frac{\text{g}}{\text{ml}} \right)}{m_{\text{pell}}(\text{g})} \cdot 100 \quad \text{Eq.1}$$

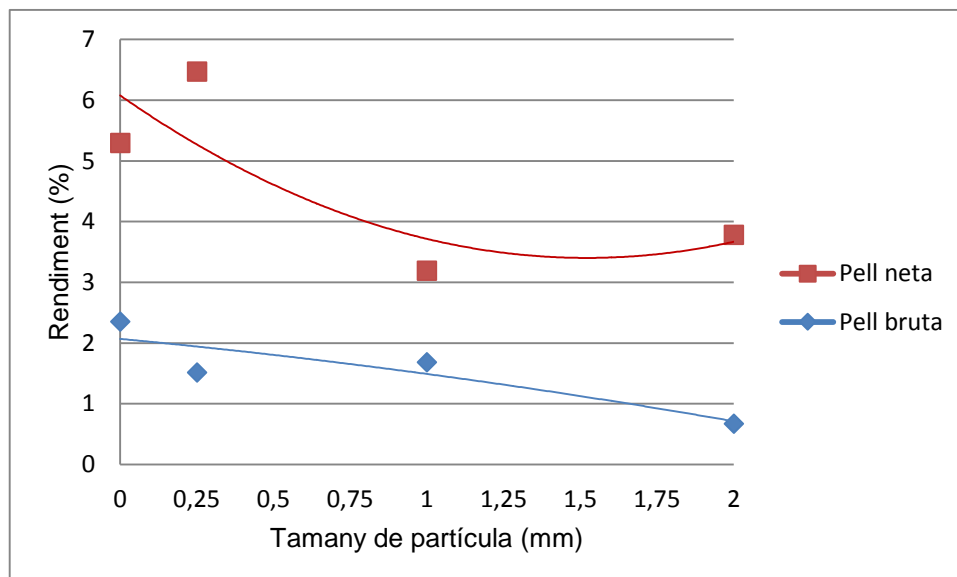
On la densitat fa referència al valor determinat al laboratori per a l'oli extret, el qual és de 0,84 g/ml (veure apartat 8.3 d'aquesta memòria).

### 7.2.1. Influència de la mida de partícula

Per valorar com influeix la mida de partícula en l'extracció de l'oli essencial, es van dividir les mostres en pells brutes o pells netes i, dins de cada grup, es van separar les pells segons la seva granulometria en superior a 2 mm, superiors a 1 mm, superior a 250 µm i les menors a 250 µm (tabulades com a 0 a l'hora de fer els gràfics).

En tots els casos, es van fer dues repeticions per tal d'assegurar que el resultat que s'havia obtingut era reproducible.

A la següent figura es mostren els resultats obtinguts en cadascun dels casos:

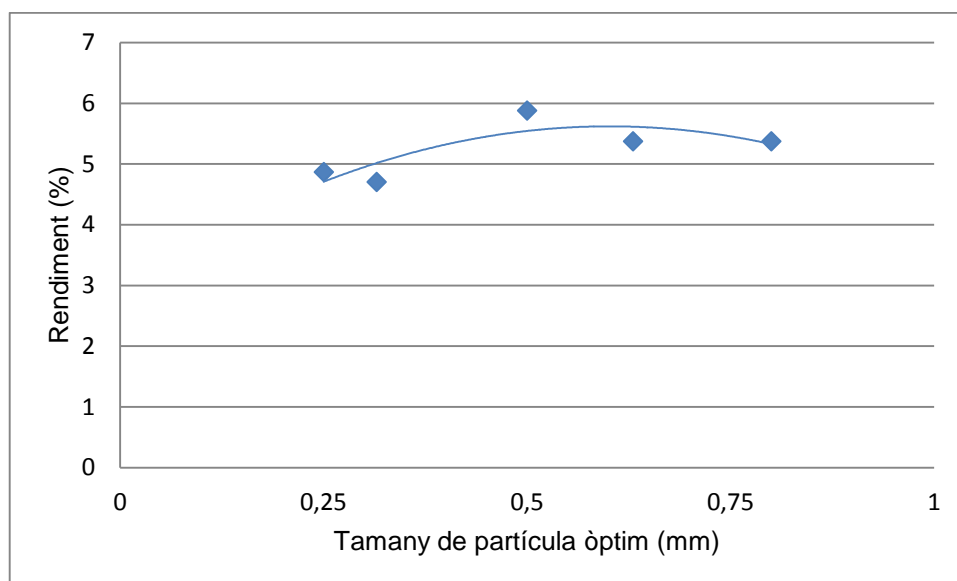


**Fig. 7.2.1.1.** Comparativa entre el rendiment d'extracció en pells netes i brutes i determinació de la mida òptima.

Com s'observa a la Fig. 7.2.1.1 en tots els casos, el rendiment de les pells netejades amb aigua i sabó era molt superior a l'obtingut amb les pells sense netejar. Així mateix, en el cas de les pells brutes, el màxim el trobem a les pells de mida menor a 250  $\mu\text{m}$ , mentre que a les pells netes es troba en aquelles amb mida  $1\text{mm} > x > 250\text{ }\mu\text{m}$ . El rendiment màxim el trobem a les pells netes i és d'un 6,47% (a l'Annex B es troba la taula amb tots els valors experimentals).

En general en aquest projecte s'ha observat que a les pells amb una mida menor a 250  $\mu\text{m}$ , el rendiment era menor i, en funció de quant petita fos la partícula, apareixien problemes de reflux de les pells cap al destil·lat, contaminant la mostra i invalidant els experiments. Per aquest motiu i, per assegurar que tot fos reproducible experimentalment, es va fixar treballar amb pells netes de mida entre 250  $\mu\text{m}$  i 1 mm ( $250\text{ }\mu\text{m} < x < 1\text{mm}$ ).

Dins d'aquest interval, es van fer experiències amb diferents mides de partícules. Es van triar les següents:  $250\text{ }\mu\text{m} < x < 315\text{ }\mu\text{m}$ ;  $315\text{ }\mu\text{m} < x < 500\text{ }\mu\text{m}$ ;  $500\text{ }\mu\text{m} < x < 630\text{ }\mu\text{m}$ ;  $630\text{ }\mu\text{m} < x < 800\text{ }\mu\text{m}$  i de 800  $\mu\text{m}$  a 1 mm. Els resultats es mostren a la Fig. 7.2.1.2.



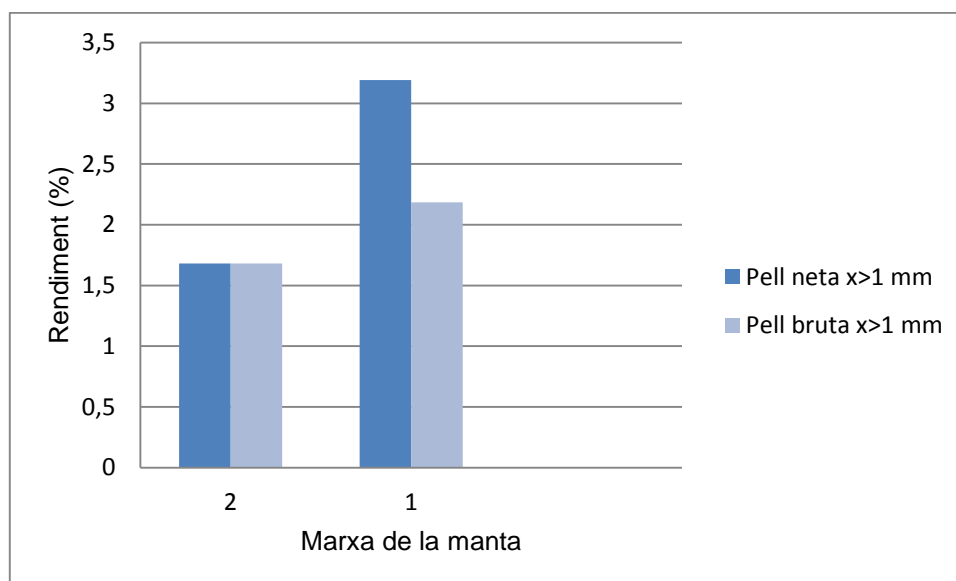
**Fig. 7.2.1.2.** Determinació de la mida òptima en el rang de 250  $\mu\text{m}$  i 1 mm.

Com s'observa al gràfic, el rendiment màxim és del 5,88 % i s'aconseguí en aquelles pells amb mida entre 500 i 630  $\mu\text{m}$ . No obstant, aquest rendiment és inferior al que es van obtenir amb la barreja de pells d'aquest interval (es tractava de pells de les mateixes taronges emprades per fer els experiments mostrats a la Fig. 7.2.1.1 que es van tornar a separar en aquestes mides per realitzar aquests experiments). En funció d'aquests resultats, es va decidir treballar sempre amb pells netes en un interval de 250  $\mu\text{m}$  a 1 mm.

## 7.2.2. Influència de la marxa de la manta

La manta amb la que treballàvem al laboratori no permetia regular de manera continua la temperatura a l'interior del calderí, només permetia un control discret de la potència d'escalfament (hi havia tres possibles situacions de menor a major grau d'escalfament). Es va comprovar que la màxima potència (posició 3) no era recomanable ja que el contingut del calderí arribava a introduir-se a l'interior del tub del refrigerant, en el cas del reflux, i arribava a contaminar el destil·lat, quan es feia la destil·lació simple.

D'altra banda, tal com es mostra a la figura 7.2.2.1, es va comprovar com en un mateix experiment realitzat a marxa 1 o marxa 2 s'obtenien resultats diferents com a conseqüència de la diferent temperatura a la que s'arribava a l'interior del calderí. De fet, quan s'emprava la potència mínima (posició 1) la mesura de la temperatura dels vapors en la destil·lació era significativament inferior.



**Fig. 7.2.2.1.** Influència de la marxa de la manta.

Com s'observa al gràfic anterior, quan es va procedir a fer l'extracció amb pell de taronja de mida superior al mm, el rendiment d'extracció de l'oli essencial va ser molt superior a marxa 1, tant si la pell de taronja era neta com si no s'havia netejat. Ben al contrari, quan es va fer servir la marxa 2 els resultats van ser coincidents.

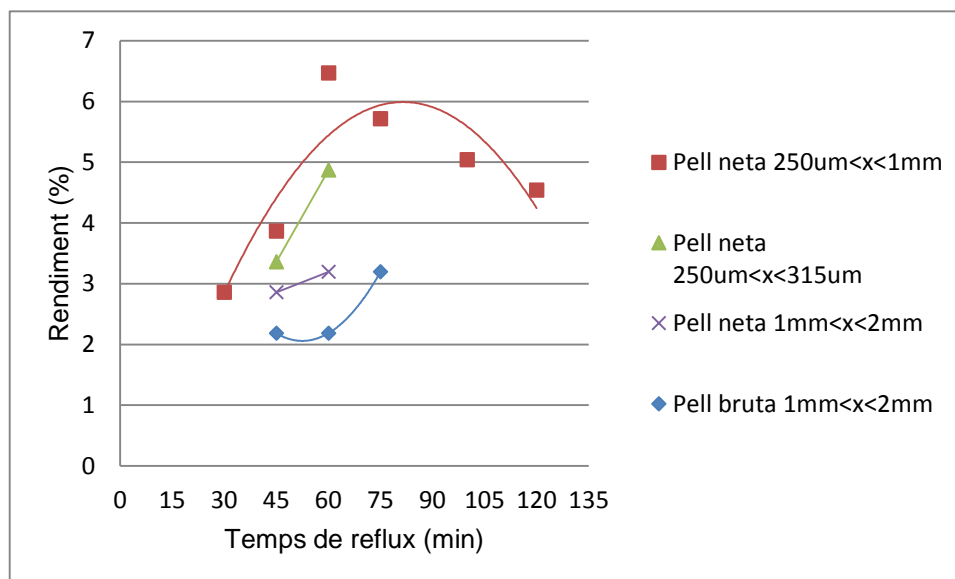
### 7.2.3. Influència del temps de reflux

El pas previ a la destil·lació de les pells és el reflux. En aquest projecte s'ha valorat com influeix aquest temps en la posterior destil·lació. Així doncs, en general, s'ha aplicat 60 minuts de reflux i, posteriorment, s'ha realitzat la destil·lació. Per poder comparar com influeix únicament aquest paràmetre en el procés, es van aplicar diferents temps de reflux de 30, 45, 60, 75, 100 i 120 minuts.

En el cas de la pell neta amb una mida de partícula entre 250 µm i 1 mm es va observar un increment en el rendiment, en funció del temps, fins arribar a un màxim als 60 minuts amb un rendiment del 6,47%. Donat que aquestes pells van ser les que millors resultats mostraven, es van analitzar en un interval més ampli de temperatures que la resta de mostres, les quals només es van realitzar per corroborar la tendència que aquestes seguien.

En el cas de les pells amb una mida de partícula entre 250 i 315 µm i de 1 a 2 mm, respectivament, s'observà un rendiment superior en aplicar 60 minuts de reflux respecte els 45. Atès que els valors amb una mida de partícula entre 250 µm i 1 mm van ser

superiors als de 250 i 315  $\mu\text{m}$ , es va optar per treballar amb aquest interval de mida de partícula i es va fixar el temps en 60 minuts.



**Fig. 7.2.3.1.** Influència del temps de reflux.

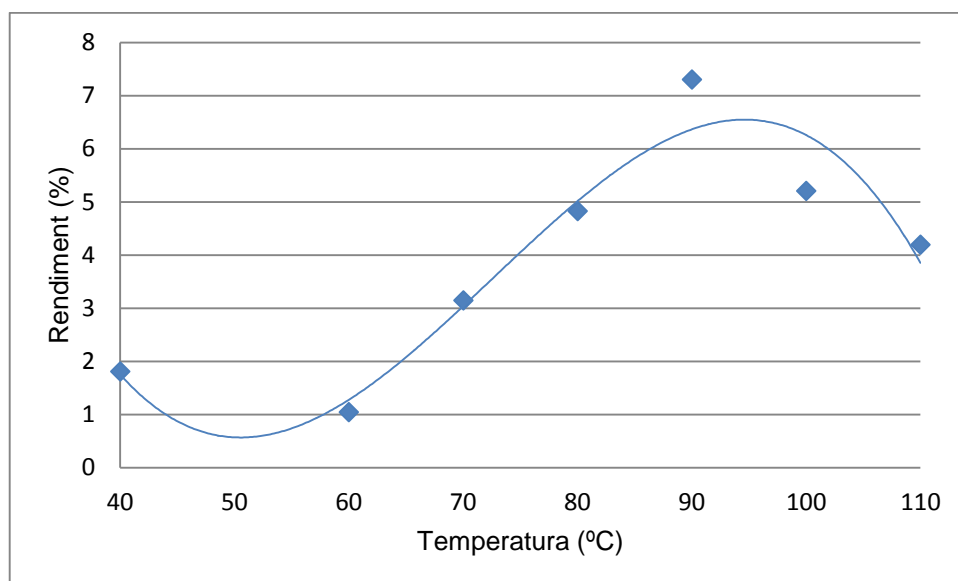
Finalment, pel que fa a l'evolució en el rendiment en el cas de la pell bruta amb una mida de partícula entre 1 i 2 mm, no s'observà variació entre aplicar un reflux de 45 o de 60 minuts però sí hi ha un increment en aplicar-ne 75 minuts.

#### 7.2.4. Influència de la temperatura d'asseccament de les pells

En iniciar-se la realització d'aquest projecte, es va plantejar com extrapolar els resultats que s'obtinguessin al laboratori a escala industrial.

En un primer moment, es va procedir a eixugar les pells a temperatura ambient, la qual cosa requereix d'un gran espai ben ventilat i de molt temps. Com aquest factor és crucial per a una empresa i, en general, no s'ho poden permetre, es va procedir a assecar les pells a diferents temperatures i a analitzar com influïa aquesta temperatura d'asseccament en l'extracció de l'oli essencial.

Donat que les pells assecades de forma natural ho havien fet en una temperatura aproximada de 30°C, es va decidir partir de 40°C, amb la idea de que el temps d'asseccament fos menor.



**Fig. 7.2.4.1.** Influència de la temperatura d'assecatment de les pells de taronja.

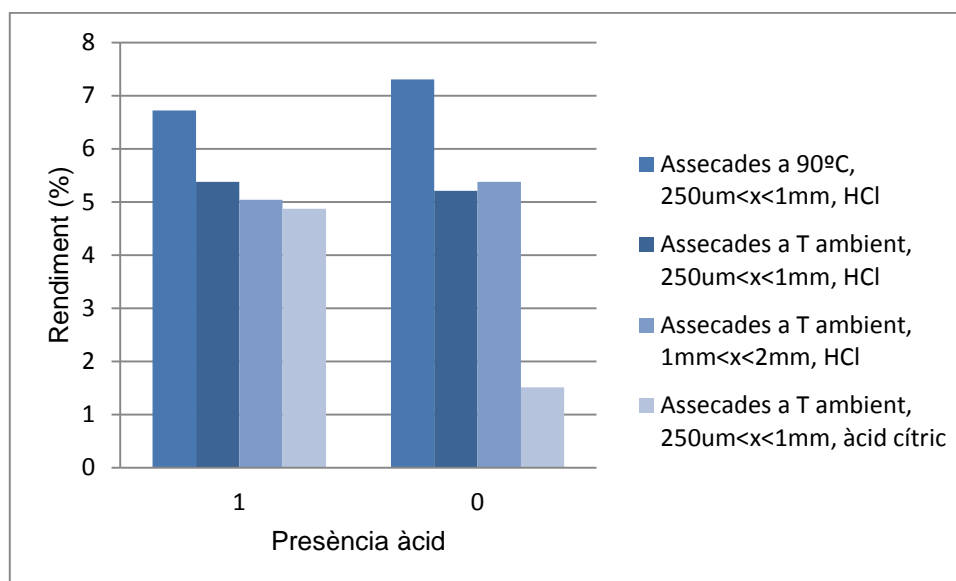
Com s'observa en la figura 7.2.4.1, conforme la temperatura d'assecatment augmenta, també o fa el rendiment d'extracció, arribant a un màxim d'un 7,31% amb les pells assecades a 90°C, rendiment superior al màxim obtingut amb les pells assecades a l'aire lliure que era d'un 6,45%. S'observa com a partir d'aquest màxim, el rendiment es redueix, la qual cosa s'interpreta que durant el procés d'assecatment a temperatures superiors hi ha una pèrdua parcial dels components volàtils que formen part de l'oli essencial.

### 7.2.5. Influència de l'addició d'àcid

Per extreure les pectines de la pell de taronja, és necessari realitzar el procés addicionant àcid. En aquest projecte la part principal d'investigació era l'optimització del procés d'extracció de l'oli essencial però, no obstant, es buscava poder integrar en aquest procés l'extracció de les pectines sense que afectés al rendiment. Per comprovar-ho, es va fer una prova inicial amb pells brutes afegint àcid cítric i 3 proves més addicionant àcid clorhídric a pells netes.

En el cas de les pells netes tractades amb àcid clorhídric (HCl), es va treballar amb una concentració 1M, de forma que al baló es van introduir 50 g de la pell de taronja a tractar, 19 ml d'HCl concentrat i 581 ml d'aigua destil·lada.

A la figura 7.2.5.1 es mostren els resultats obtinguts:



**Fig. 7.2.5.1.** Influència de l'addició d'àcid en l'extracció de l'oli essencial. 0 indica la no presència i 1 la presència.

En el primer cas, a les pells assecades a 90°C amb mida de 250 μm a 1 mm, en afegir HCl, el rendiment va minvar d'un 7,31% a un 6,72%.

A les pells netes assecades a temperatura ambient amb mides de 250 μm a 1 mm, el rendiment puja d'un 5,21% a un 5,38% en afegir l'àcid. En canvi, en les que tenien una mida entre 1 i 2 mm, el rendiment no es va reduir de manera significativa, d'un 5,38% a un 5,04% en afegir l'àcid.

Per últim, es va fer una prova amb pells brutes en presència de 5 grams d'àcid cítric, de forma que la molaritat de la solució va ser 0,04M. En aquest cas, el rendiment va millorar significativament, d'un 1,5 a un 4,8%.

En general, l'addició d'àcid clorhídric no implicà una disminució significativa del rendiment, de forma que és viable procedir amb ell per extreure'n les pectines de forma conjunta a l'oli essencial.

D'altra banda, en futurs projectes, seria recomanable fer més proves amb l'àcid cítric en pells netes i comprovar si contribueix a augmentar l'extracció d'oli essencial i, en cas afirmatiu, optimitzar la concentració a aplicar.

### 7.2.6. Conclusions parcials

Després de fer tots aquest experiments (tots els resultats es poden trobar en les taules de l'Annex B) es determinà que les condicions ideals per extreure'n l'oli essencial amb un màxim rendiment són:

- Treballar amb pells netejades prèviament amb aigua i sabó
- Assecades a 90°C (durant 24 hores)
- Molturades en una mida de 250 µm a 1 mm
- Amb un reflux de 60 minuts

A més a més, s'aconsella realitzar l'extracció en un bany on el pugui controlar la temperatura amb precisió, en lloc d'una manta calefactora on només es pugui controlar la potència.

El màxim rendiment obtingut és d'un 7,31%.

Finalment, es determinà que l'addició d'àcid no afecta significativament, a l'extracció de l'oli essencial, de forma que és compatible treballar conjuntament en l'extracció de l'oli essencial i de les pectines de la pell de taronja.

### 7.3. Extracció de pectines

Com s'ha esmentat a l'apartat 7.2.5, es van realitzar quatre proves d'extracció afegint àcid amb l'objectiu d'extreure'n pectines.



**Fig7.3.1.** Pectines precipitades afegint  $V_{\text{etanol}}=0,5V_{\text{líquid residu}}$ .

Per fer-ho, primerament s'extreia l'oli essencial com ja s'ha explicat i posteriorment, es filtrava el líquid que restava al calderí (residu) era mesurat i se li afegia la meitat del seu volum en etanol (és a dir:  $V_{\text{etanol}}=0,5V_{\text{líquid residu}}$ ). Després, la mostra es centrifugava, filtrava i assecava. Aquest assecament es recomana fer-ho durant dues hores a 50°C en una estufa de buit. Com que no es va disposar d'aquest tipus d'estufa, es va optar per fer servir una estufa normal a 60°C. Com a conseqüència, en una ocasió no es va arribar a obtenir el resultat desitjat, ja que la mostra es va florir.



El primer experiment que es va fer va ser amb l'àcid cítric, ja que la utilització d'aquest permet poder emprar posteriorment les pells residuals per a alimentació animal, cosa que no és possible en emprar àcid clorhídric. L'experiment es va fer amb 50 grams de pells brutes de mida  $250\ \mu\text{m} < x < 1\text{mm}$ , tractades amb 5 grams d'àcid cítric i 600 ml d'aigua. Es van obtenir 1,25 grams de pectina seca ( $\% \eta_{\text{extracció}} = 2,50$ ), assecades a  $60^{\circ}\text{C}$ .

D'altra banda, es van realitzar tres experiments afegint àcid clorhídric al 37%. En el primer, fet amb 50 g pells netes assecades a temperatura ambient, amb una mida de  $1\text{mm} < x < 2\text{mm}$ . En aquesta experiència les pectines es van contaminar amb fongs, en canvi, en la segona experiència, tot i haver emprar 50 g pells netes, a diferència de l'experiència anterior, havien estat assecades a  $90^{\circ}\text{C}$ , abans de començar el procés d'extracció. A més a més, la seva mida va ser  $250\ \mu\text{m} < x < 1\text{mm}$ . En aquest cas es van obtenir, un cop assecades a  $60^{\circ}\text{C}$ , 0,57 grams de pectines ( $\% \eta_{\text{extracció}} = 1,14$ ).

En la tercera experiència, es va tornar a treballar amb unes pells iguals a les del segon cas, però assecades a  $100^{\circ}\text{C}$ . Es van obtenir 2,42 grams de pectina seca ( $\% \eta_{\text{extracció}} = 4,84$ ).

Finalment, es va treballar amb residus procedent d'experiències en les que no s'havia introduït ni àcid cítric ni àcid clorhídric en el calderí. En aquestes ocasions, es va comprovar que el volum d'alcohol havia de ser significativament superior per fer precipitar les pectines. Es va aconseguir precipitar-les en formar mescles en les que el volum d'alcohol fos, com a mínim, el mateix que el volum de residu utilitzat.

Tot i que, aparentment, amb l'àcid clorhídric les quantitats de pectina extretes semblen ser superiors, aquests resultats inicials disten molt dels rendiments esmentats a la bibliografia, on es parla de rendiments de fins un 21,8% en base seca. En projectes posteriors a aquest s'està buscant optimitzar aquesta extracció, la qual no era objecte d'aquest estudi.

## 7.4. Valoracions de les mostres

### 7.4.1. Sucres reductors

Es va fer un seguiment de l'estat de les pells i el líquid residu restant al calderí una vegada acaba la destil·lació, així com de l'hidrolat obtingut, una vegada s'havia decantat l'oli essencial.

Un paràmetre triat va ser detectar la presència o no de sucres reductors, bé per que ja hi fossin presents abans de començar el procés d'extracció, bé perquè s'havien format com a conseqüència d'altres hidrats de carboni més complexos.

A tal efecte, es va realitzar l'assaig de Fehling sobre les mostres sotmeses al procés d'extracció. Per fer-ho, es van dividir cadascuna en: hidrolat, líquid residu i pells. El líquid residu, a més a més, es va centrifugar durant 10 minuts en tubs *Eppendorf*, analitzant per separat la part sobrenedant d'un color més clar de la part inferior d'un color més fosc i on hi havia partícules precipitades (els fins de la pell de taronja que havien traspasat el colador de roba).

La metodologia seguida en aquest assaig consistia en disposar, per a cada mostra, un conjunt de quatre tubs d'assaig on s'introduïen, respectivament, l'hidrolat, el sobrenedant del líquid residu, la part inferior d'aquest líquid i, en el quart, una mica de les pells tractades, després d'asseccades, i una mica d'aigua destil·lada.

A fi i efecte d'evitar cap tipus de contaminació creuada s'emprava una pipeta diferent per a manipular l'hidrolat, el sobrenedant del líquid residu i la part inferior d'aquest líquid. A continuació, s'afegia primerament el reactiu de Fehling B i després l'A, s'agitaven i seguidament es sotmetien a un bany maria durant uns 10 minuts, per mantenir-los calents i poder apreciar nítidament el resultat de la prova.

Es considerava positiva la presència de sucres reductors quan es formava un precipitat de color ataronjat o si el color del líquid, un cop afegits els dos reactius de Fehling, canviava de color (del blau inicial a un verdós). Si no s'observava cap variació, es considerava que el resultat de la prova era negatiu (com a referència es feia un blanc amb aigua destil·lada).



**Fig. 7.4.1.1.** Tubs d'assaig amb la prova de Fehling feta.

A continuació, es mostren els resultats obtinguts:

**Taula 7.4.1.1.** Influència de la variació de mida i del tipus de pell en els sucres reductors

Tipus de pell	Mida de partícula	Hidrolat	Part superior del líquid residu	Part inferior del líquid residu	Pells
Bruta	x>2mm	No	Sí	Sí	No
Bruta	x>2mm	No	Sí	Sí	No
Bruta	x>1mm	No	Sí	Sí	No
Bruta	x>1mm	No	Sí	Sí	No
Bruta	x>250µm	No	Sí	Sí	No
Bruta	x>250µm	No	No	Sí	No
Bruta	x<250µm	No	Sí	Sí	No
Bruta	x<250µm	No	Sí	Sí	No
Neta	x>2mm	No	Sí	Sí	No
Neta	x>2mm	No	Sí	Sí	No
Neta	x>1mm	No	Sí	Sí	No
Neta	x>1mm	No	Sí	Sí	No
Neta	x>250µm	No	Sí	Sí	Sí
Neta	x>250µm	No	Sí	Sí	No
Neta	x<250µm	No	No	Sí	No
Neta	x<250µm	No	Sí	Sí	No

Dels resultats que es mostren a la taula 7.4.1.1 es desprèn que, independentment de la mida de partícula i del tipus de pell (rentades o no), tant a les pells, després del procés d'extracció, com a l'hidrolat, obtingut després de la decantació de l'oli essencial, no s'hi va detectar la presència de sucres reductors (només en un cas va sortir la prova positiva). Ben al contrari, en el líquid que restava al calderí, després de finalitzada la destil·lació simple, es va identificar la presència de sucres reductors, tant en la fracció superior com en la inferior.

D'altra banda, es van fer dos proves variant el temps de reflux (45 i 75 minuts), observant-se com ja amb 45 minuts és suficient per a detectar la presència de sucres reductors.

En conclusió, el procés integrat de reflux i destil·lació elimina els sucres de les pells, quedant aquests retinguts al líquid residu del calderí.

### 7.4.2. Matèria orgànica

Per a la determinació global de la matèria orgànica es va emprar, com a mètode analític, la permanganimetria utilitzant una dissolució de permanganat potàssic 0,01N, per a determinar el contingut de MO en l'hidrolat i una altra 0,1N per determinar-lo en el residu (líquid que restava a l'interior del calderí després de la destil·lació simple).

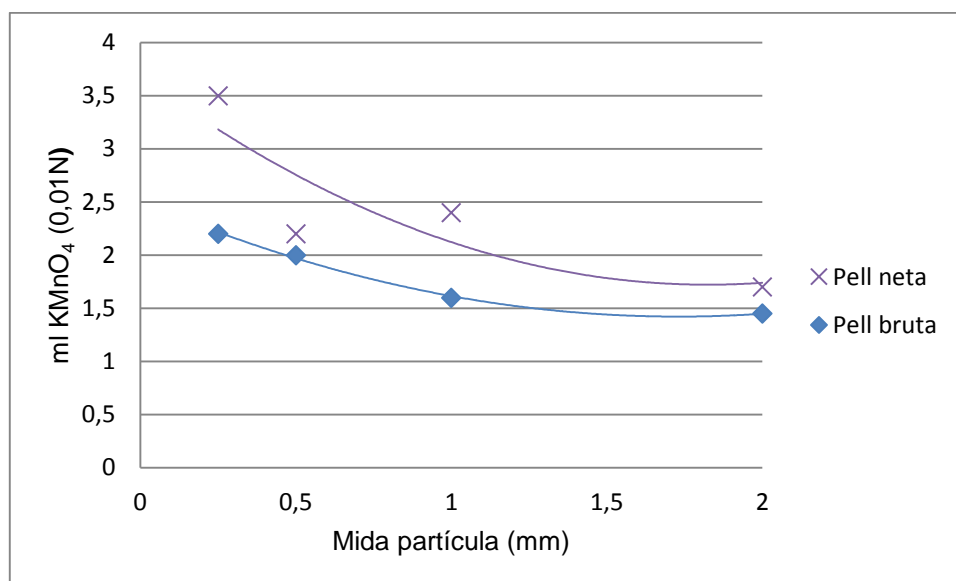
A diferència de la identificació de sucres reductors, aquesta prova només es va realitzar sobre l'hidrolat i les dues parts del líquid residu, ja que sobre les partícules de pell de taronja no tenia sentit. La metodologia que es va fer servir és l'explicada a l'apartat 6.2.7.2.

#### 7.4.2.1. Influència del tipus de pell i de la mida de partícula

En primer lloc es va procedir a comparar els resultats obtinguts en l'hidrolat (líquid que resta del destil·lat una vegada decantat l'oli essencial).

Com s'observa a la Fig. 7.4.2.1.1, la matèria orgànica present a l'hidrolat de la pell neta és superior al de la pell bruta i, en ambdós casos, augmenta a mesura que disminueix la mida de partícula. Aquests resultats es van interpretar com:

- A mesura que la mida de la partícula de la pell de taronja és menor, major és el grau d'extracció de les substàncies orgàniques en general i de les volàtils en particular, tal com era d'esperar.
- Com que, sistemàticament, el procés de decantació es va aturar després de que s'havien recollit algunes gotes d'aigua conjuntament amb l'oli essencial, la fracció de matèries volàtils solubles en aigua augmentà en el destil·lat, a mesura que disminuï la mida de partícula.
- D'altra banda, com que el conjunt de substàncies emprades per incrementar la lluentor i l'aspecte extern de les taronges, una vegada estan en les estanteries de les botigues, no són volàtils (habitualment són ceres de pes molecular elevat) fan que la proporció de substàncies volàtils sigui menor en el vapor que es desprèn durant la destil·lació, afectant tant el rendiment d'oli essencial (vegeu figura 7.2.1.1.) com al contingut de MO volàtil soluble en aigua.

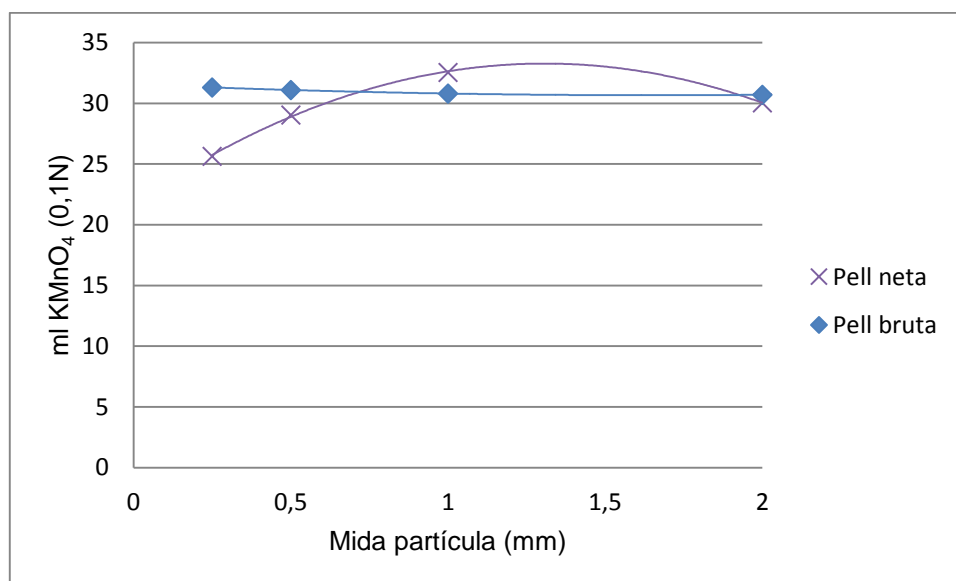


**Fig. 7.4.2.1.1.** Influència del tipus de pell i de la mida de partícula sobre la matèria orgànica (MO) a l'hidrolat.

Cal destacar que en tots els casos s'obtenen valors més alts de lo que s'esperaria d'un hidrolat, on el consum de permanganat potàssic hauria de ser de l'ordre d'1 ml 0,01N.

En segon lloc es va procedir a comparar els resultats obtinguts en la part superior del residu. Atès que la concentració de MO era molt superior, va ser necessari fer servir una dissolució de permanganat potàssic deu vegades més concentrada (0,1N en comptes de 0,01N) i es va haver de diluir les mostres per tal gastar uns valors raonables de reactiu. Tot i així, calgué emprar una bureta de 50 mL de capacitat.

En la figura 7.4.2.1.2 s'observa el diferent comportament de les mostres obtingudes a partir de pell bruta i de pell neta. A efectes pràctics, no es va observar diferència en els valors obtinguts amb mostres de pell bruta, es a dir, no es va observar cap influència de la mida de la partícula. Ben al contrari, quan es va utilitzar pell que, prèviament, s'havia netejat es va detectar com els resultats de la MO depenien de la mida de la partícula, presentant un màxim per a una mida  $1\text{mm} < x < 2\text{mm}$ .

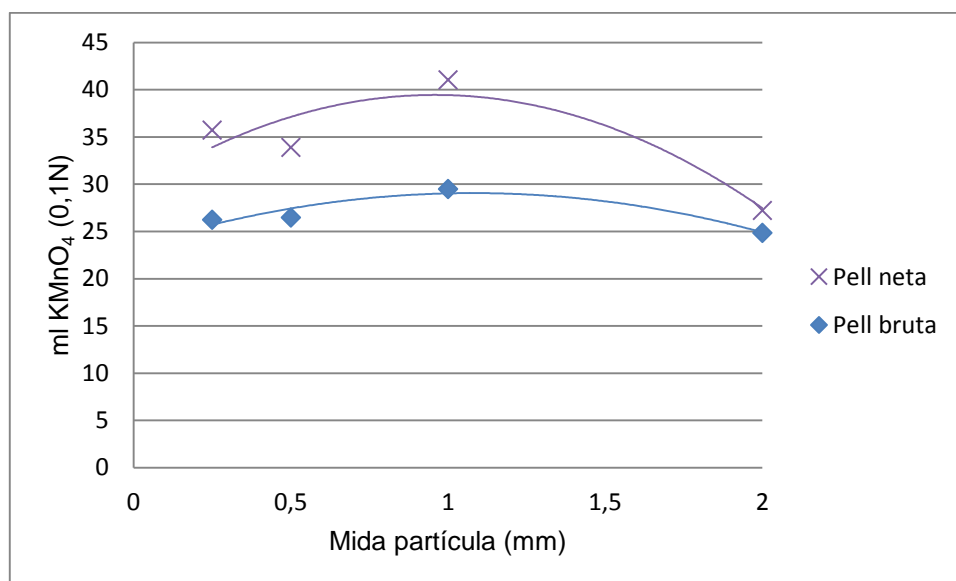


**Fig. 7.4.2.1.2.** Influència del tipus de pell i de la mida de partícula sobre la matèria orgànica (MO) de la part superior del líquid residu.

Aquests resultats es poden justificar tot considerant que una part significativa de la MO s'ha eliminat formant part del destil·lat (oli essencial + matèries solubles en aigua), sobretot si es tenen en compte els valors representats en la figura 7.2.1.1, pel que fa a la influència del rendiment de l'extracció de la mida de partícula.

D'altra banda, els resultats pràcticament constants que es van obtenir amb pells brutes fa pensar en un grau d'interferència molt significatiu de les substàncies emprades per a obtenir un millor aspecte visual de les taronges a peu d'expositor.

A la figura 7.4.2.1.3 es pot apreciar el comportament que es va observar en la part inferior del residu líquid que restà en el calderí, després de deixar sedimentar els sòlids en suspensió.



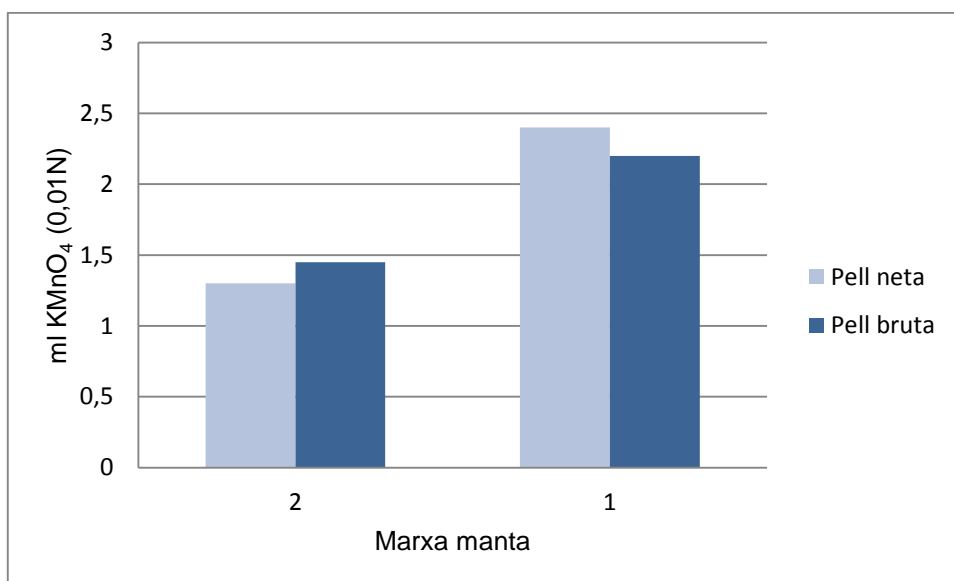
**Fig. 7.4.2.1.3.** Influència del tipus de pell i de la mida de partícula sobre la matèria orgànica (MO) de la part inferior del líquid residu.

Altra vegada es va produir un major consum de permanganat potàssic en les mostres obtingudes a partir de pell neta, mantenint-se el màxim en la mida  $1\text{mm} < x < 2\text{mm}$ . A diferència del que s'observa en la figura 7.4.2.1.2 el comportament de les mostres obtingudes amb pell bruta va estar influenciat per la mida de la partícula, presentant un màxim de consum de valorant a una mida  $1\text{mm} < x < 2\text{mm}$ , com en el cas de les mostres obtingudes a través de pells netes.

#### 7.4.2.2. Influència de la marxa de la manta

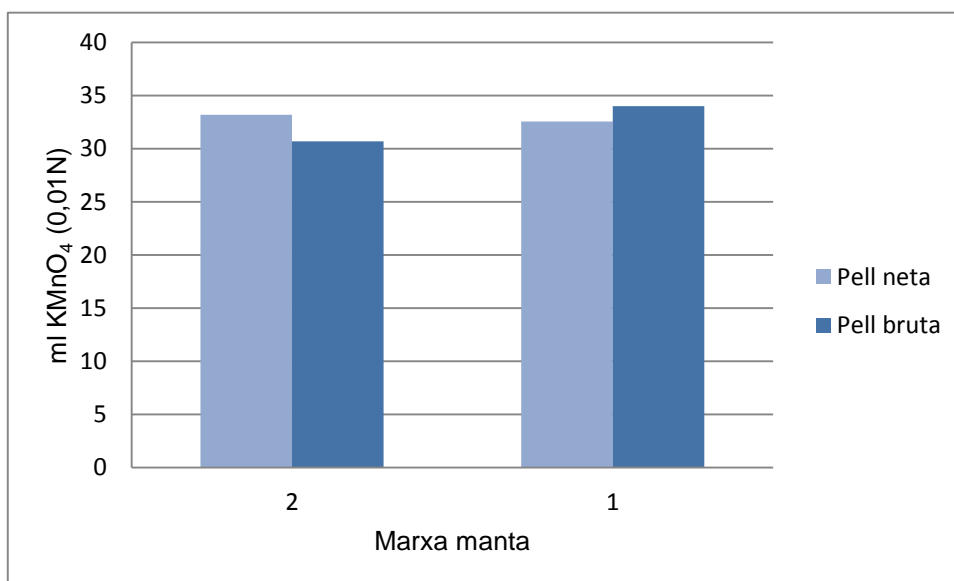
En aquest cas, es van comparar tres mostres, dos de pells brutes (de les quals s'ha fet la mitjana per fer el gràfic) i una neta, de mida d'1 a 2 mm. A la figura 7.4.2.2.1 s'observa com, a marxa 1, la matèria orgànica determinada en l'hidrolat va ser superior a la determinada en condicions tèrmicament més dràstiques (marxa 2), independentment de si es van tractar mostres procedents de pells netes o brutes. Així doncs, cal pensar que una part de la matèria volàtil que forma part de l'hidrolat (soluble en aigua) es descompon a mesura que s'augmenta la temperatura del procés d'extracció.

D'altra banda, no hi ha dades suficients per estimar un comportament significativament diferent pel que fa als valors absoluts de consum de reactiu.



**Fig. 7.4.2.2.1.** Influència de la marxa de la manta sobre la matèria orgànica (MO) de l'hidrolat.

A la figura 7.4.2.2.2 es pot apreciar la influència d'aquest paràmetre en la part superior del líquid que resta com a residu a l'interior del calderí, després de realitzada la destil·lació.



**Fig. 7.4.2.2.2.** Influència de la marxa de la manta sobre la matèria orgànica (MO) de la part superior del líquid residu.

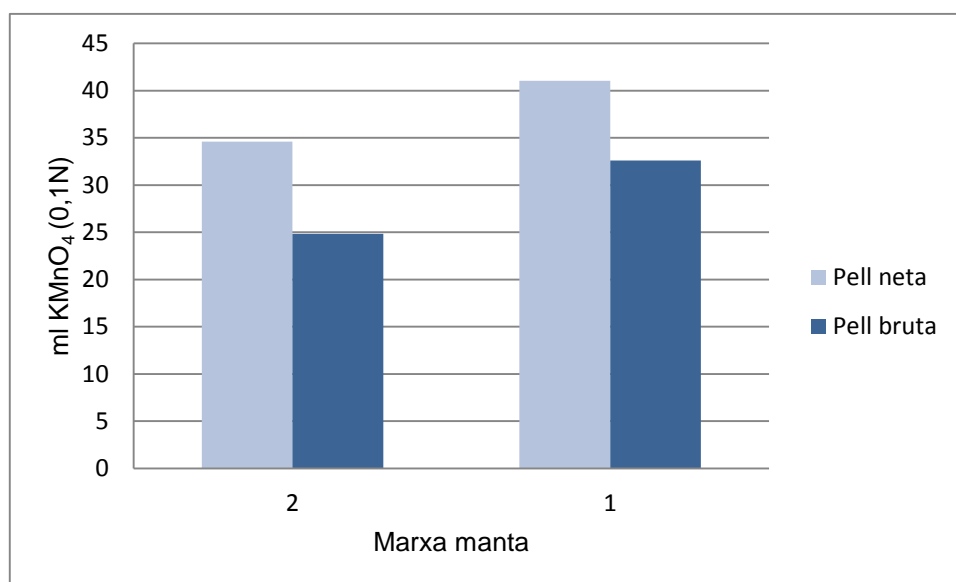
A diferència del que s'observa a l'hidrolat, en aquesta ocasió hi ha una diferència significativa en el comportament de les mostres. Així, en les condicions més suaus es va determinar un major contingut de MO en la mostra procedent de pell bruta, respecte la que procedí de pell neta, es a dir, restà en aquesta fracció un major contingut de MO



atribuïble a les ceres utilitzades per a modificar l'aspecte extern de les taronges que, com s'ha esmentat en anteriors ocasions, són de elevat pes molecular.

Quant es va treballar en condicions més dràstiques (marxa 2) els resultats observats van ser els inversos, de manera que va presentar un major contingut de MO la mostra procedent de pell neta. La gran davallada del valor absolut de la mostra procedent de la pell bruta es pot justificar o bé per una descomposició tèrmica de les substàncies cèriques o bé per un pas cap el destil·lat. Ara bé, a partir dels resultats registrats a la figura 7.4.2.2.1 cal pensar més en la primera opció que no pas en la segona.

Finalment, en la figura 7.4.2.2.3, es pot observar que, a la part inferior del líquid residu, la matèria orgànica és superior a la pell neta que a la pell bruta i, a més a més, que és superior a marxa 1.

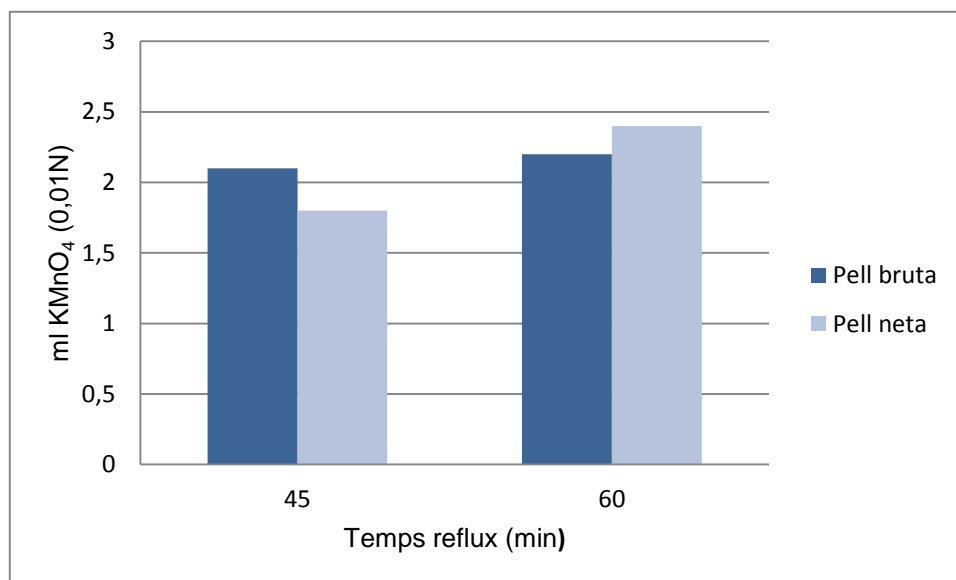


**Fig. 7.4.2.2.3.** Influència de la marxa de la manta sobre la matèria orgànica (MO) de la part inferior del líquid residu.

Aquests resultats estan en concordança amb el fet que un excessiu tractament tèrmic comporta una degradació dels productes orgànics que estan sotmesos al procés d'extracció, la qual cosa influeix negativament en el rendiment final d'obtenció d'oli essencial (vegeu figura 7.2.1.1).

### 7.4.2.3. Influència del temps de reflux

En aquest cas s'han comparat en dues mostres de pells netes i en dues de brutes, com influeix el temps de reflux, si s'apliquen 45 o 60 minuts. La mida de les pells va estar entre els 250 µm i 1 mm i s'aplica marxa 1 tant per al reflux com per a la destil·lació.



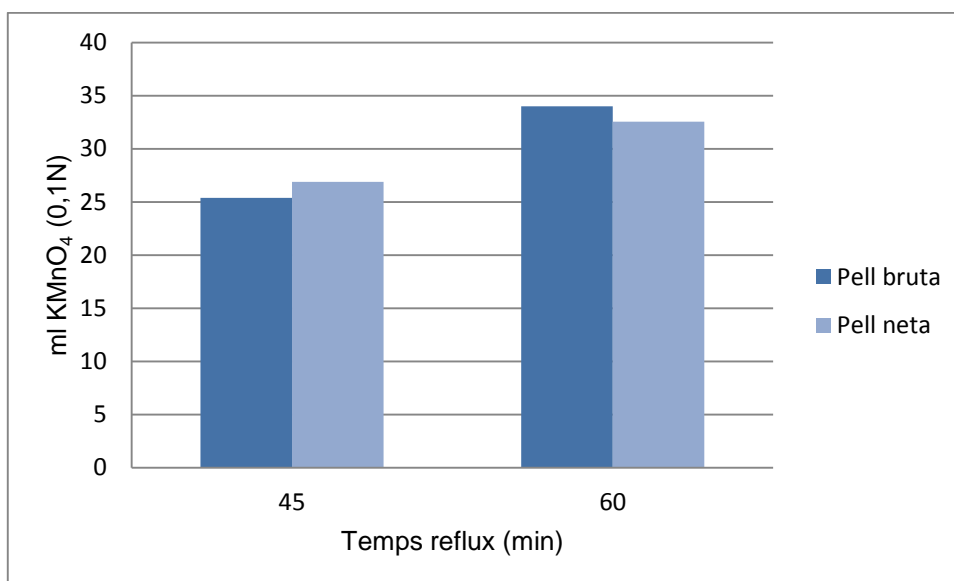
**Fig. 7.4.2.3.1.** Influència del temps de reflux sobre la matèria orgànica (MO) de l'hidrolat.

En el cas de la pell neta la MO és inferior a la de la pell bruta quan el temps de reflux és menor, mentre que és major quant augmenta el temps de reflux. No obstant, en general, la matèria orgànica continguda a l'hidrolat augmenta conforme ho fa el temps de reflux.

De manera anàloga al que es s'ha esmentat en l'apartat 7.4.2.2, no hi ha dades suficients per estimar un comportament significativament diferent pel que fa als valors absoluts de consum de reactiu.

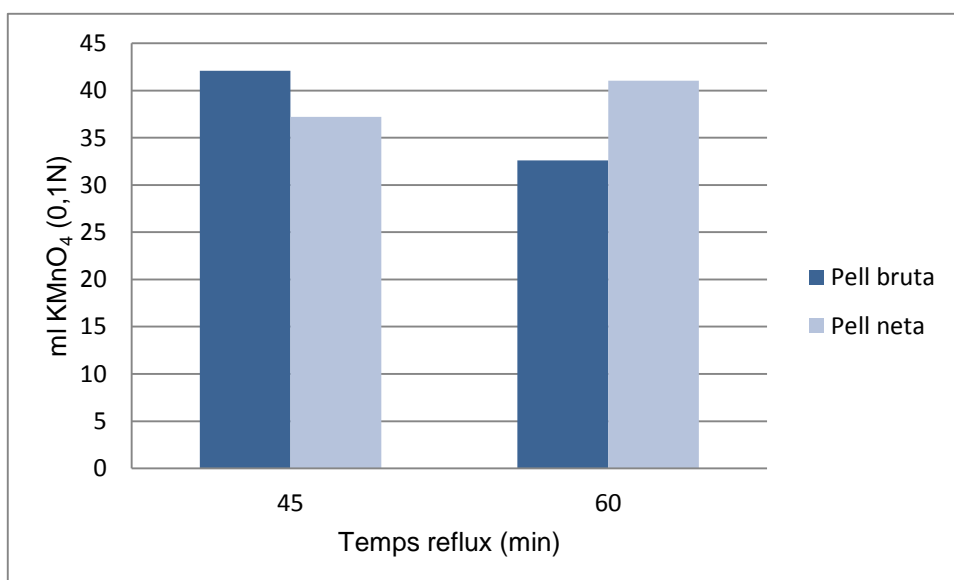
A la figura 7.4.2.3.2 s'observa el comportament, pel que fa al consum de dissolució de KMnO<sub>4</sub> 0,1 N, de la part superior del líquid que resta a l'interior del calderí, després del procés d'extracció.

En aquesta ocasió, no hi ha diferència significativa entre les pells brutes i les netes, mantenint la correlació positiva entre el contingut de MO i temps de reflux.



**Fig. 7.4.2.3.2.** Influència del temps de reflux sobre la matèria orgànica (MO) de la part superior del líquid residu.

A la figura 7.4.2.3.3 es mostren els resultats de la inferior del líquid residu.



**Fig. 7.4.2.3.3.** Influència del temps de reflux sobre la matèria orgànica (MO) de la part inferior del líquid residu.

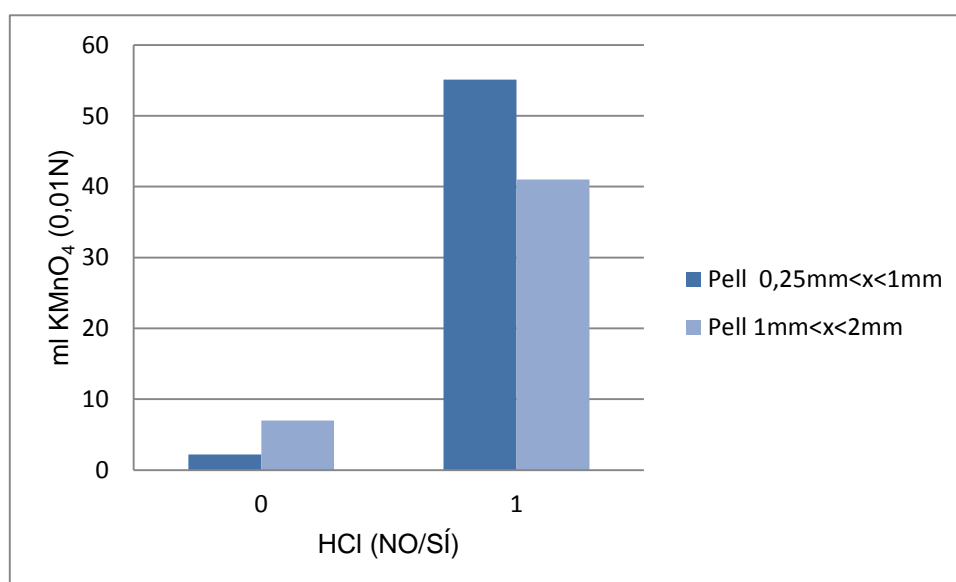
En aquesta ocasió el comportament de les pells brutes va ser l'invers al que s'havia observat en la part superior del líquid residu. Ben al contrari, el comportament de les pells netes va ser pràcticament idèntic al de la part superior del líquid residu.

Si, a més a més, es té en consideració el comportament observat en l'hidrolat, es pot afirmar que, si més no fins a 60°C, el temps de reflux té una incidència positiva en l'extracció de MO, quan es treballa amb pells netes. Aquest fet és important sobretot en el cas de voler aconseguir un residu de pell de taronja lliure de MO aplicable a un posterior tractament per a utilitzar-lo com intercanviador catiònic.

#### 7.4.2.4. Influència de l'addició d'àcid

En el cas d'afegir àcid clorhídric s'observà, com era d'esperar, un increment considerable de la MO ja que, si més no, s'afavoria l'alliberament de les pectines. Es van realitzar un seguit de 2 experiències amb pells netes de diferents mides.

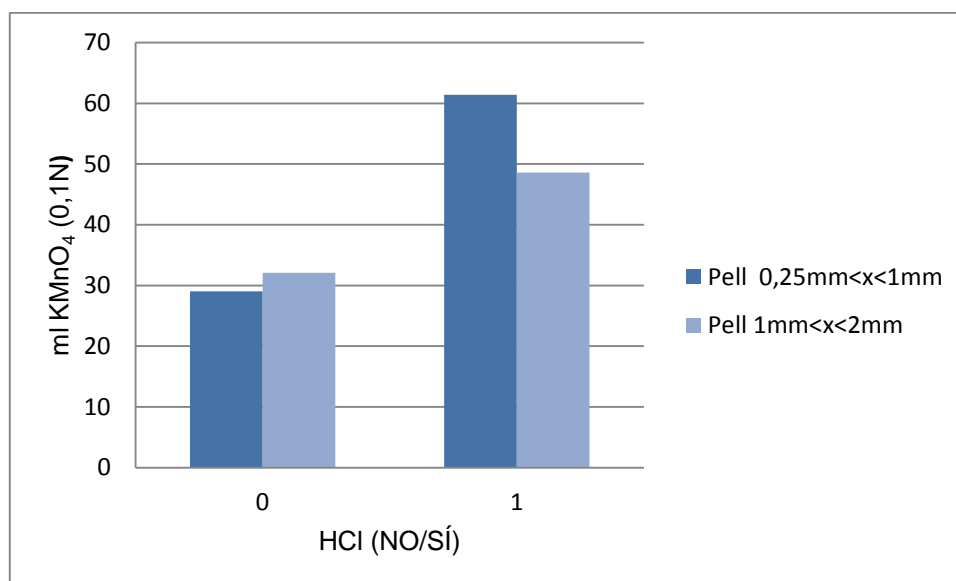
A la figura 7.4.2.4.1 es mostra la influència de l'HCl en el contingut de MO a l'hidrolat.



**Fig. 7.4.2.4.1.** Influència de la presència d'HCl sobre la matèria orgànica (MO) de l'hidrolat.

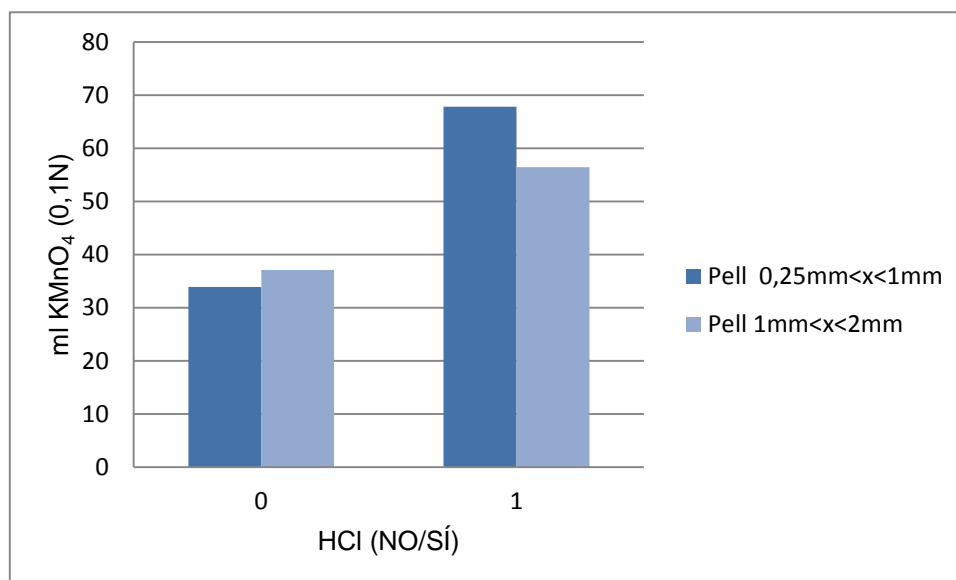
Mentre que en absència d'HCl la diferència en MO entre les pells de mida entre 250 µm i 1 mm no és gaire significativa respecte a les pells de mida entre 1 i 2 mm, quan el procés d'extracció es va realitzar en presència d'aquest àcid en una concentració 1 N, els valors experimentals van presentar una diferència significativa a favor de les pells de mida més petita.

A la figura 7.4.2.4.2 es pot apreciar el comportament de la part superior del líquid residu.



**Fig. 7.4.2.4.2.** Influència de la presència d'HCl sobre la matèria orgànica (MO) de la part superior del líquid residu.

En aquest cas, igual que va passar amb l'hidrolat, en afegir àcid, el contingut de MO passà a tenir uns valor significativament diferents, essent la pell de mida més petita la que presentà un major contingut en MO. Aquest comportament també es va observar en la part inferior del líquid residu, tal com es recull a la figura 7.4.2.4.3.

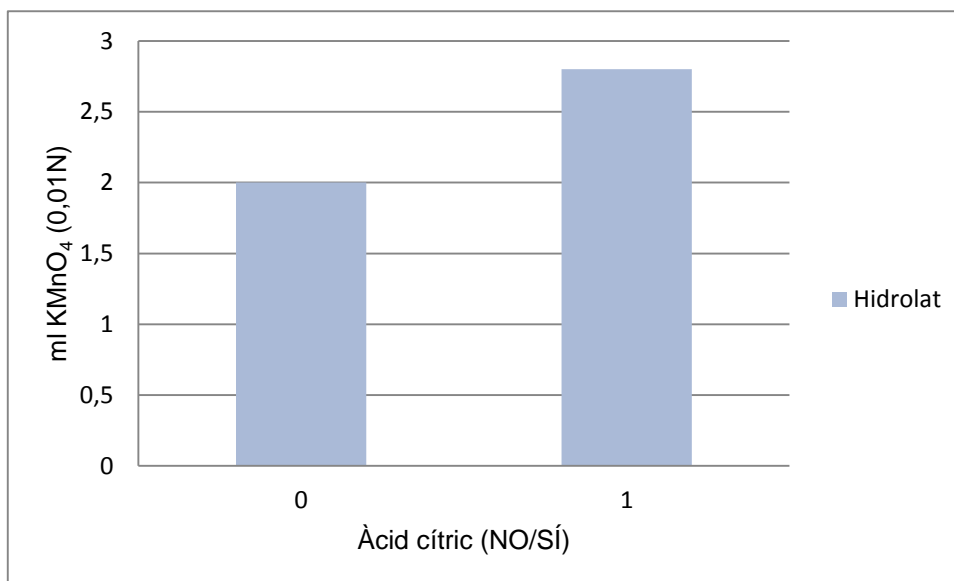


**Fig. 7.4.2.4.3.** Influència de la presència d'HCl sobre la matèria orgànica (MO) de la part inferior del líquid residu.

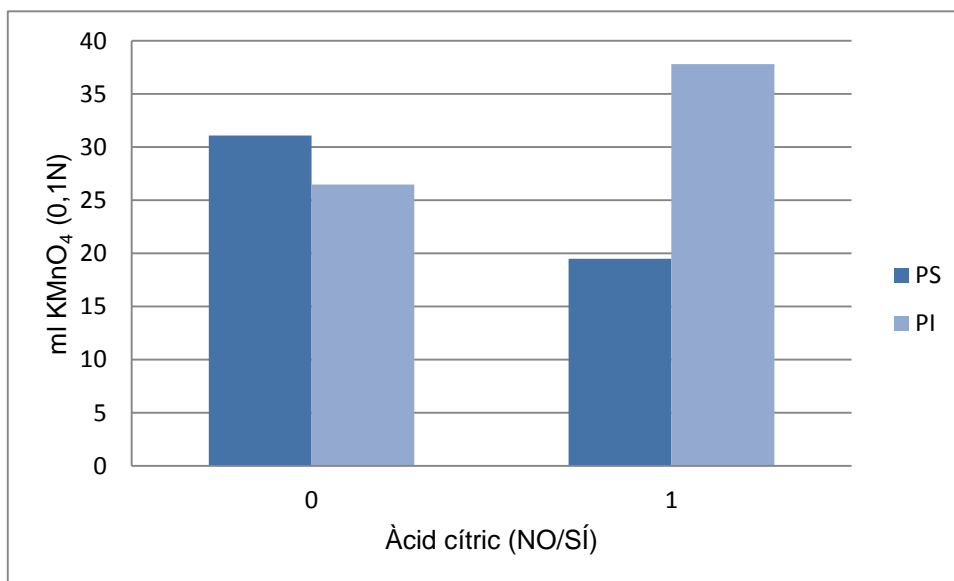
Així, doncs, la presència d'àcid clorhídric afavoreix l'extracció de la MO. Atès que a l'apartat 7.2.6 s'especifica que l'addició d'àcid no afecta significativament el rendiment de

l'extracció de l'oli essencial, de forma que és compatible treballar conjuntament en l'extracció de l'oli essencial i de les pectines de la pell de taronja, treballar en medi àcid també és potencialment apropiat per aconseguir obtenir un residu de pell de taronja que, fàcilment, es pugui transformar en un bescanviador catiònic.

Per finalitzar aquest apartat, a la figura 7.4.2.4.4 es mostren els resultats obtinguts per a l'hidrolat amb una dissolució 0,04 N d'àcid cítric, i a la figura 7.4.2.4.5 per a les parts superiors i inferiors del líquid residu:



**Fig. 7.4.2.4.4.** Influència de la presència d'àcid cítric sobre la matèria orgànica a l'hidrolat.



**Fig. 7.4.2.4.5.** Influència de la presència d'àcid cítric sobre la matèria orgànica de les parts superior i inferior del líquid residu.

Cal recordar que, en el cas de l'hidrolat, la concentració del permanganat va ser 0,01 N i que el volum de la mostra valorada va ser de 5 mL, afegint-se 20 ml d'aigua destil·lada. En canvi, al valorar el contingut de MO en el líquid residu es va haver de fer una dilució 1/25 de la mostra i emprar permanganat 0,1 N per poder obtenir valor inferiors als 50 mL, que era la capacitat de la bureta.

En quant a la concentració de la matèria orgànica, crida l'atenció que sí augmenti a la part inferior del líquid residu i a l'hidrolat (era el que calia esperar donat que s'està afegint matèria orgànica a la mostra), però no ho fa en la part superior del residu, on disminueix dràsticament.

#### **7.4.2.5. Conclusiones parciais**

A la vista dels resultats obtinguts, es pot afirmar que:

- L'extracció de la MO continguda en la pell de taronja es produeix en major grau quan més dràstiques són les condicions experimentals (temperatura, medi àcid, temps de reflux).
- El comportament de les pells netes segueix un patró únic, en canvi, les pells brutes, estan afectades per la interferència de les substàncies emprades en modificar el seu aspecte exterior.

## 7.5. Ultrasons

El so és una vibració mecànica longitudinal capaç de produir una sensació auditiva. L'estudi del so abasta diverses ciències i camps de recerca, on s'analitza des de les seves característiques i propietats com a vibració sonora audible (de 20 a 20 000 Hz) fins al tipus de vibracions i els diferents medis a través dels quals es propaga.

Les vibracions ultrasòniques es produeixen a freqüències per sobre del límit de la sensibilitat humana (20 kHz). Els ultrasons tenen multitud d'aplicacions, ja sigui en medicina (teràpies, ecografies...), en oceanografia (per mesurar profunditats, detectar icebergs, etc.), a la indústria... [45]

Els ultrasons també tenen aplicacions en el camp de la química (sonoquímica), estudiant-se la capacitat de l'energia transportada per les ones sonores de provocar i accelerar reaccions químiques. [46]



Fig. 7.5.1. Interval de freqüències que abasta des de la regió dels infrasons a la dels ultrasons. [47]

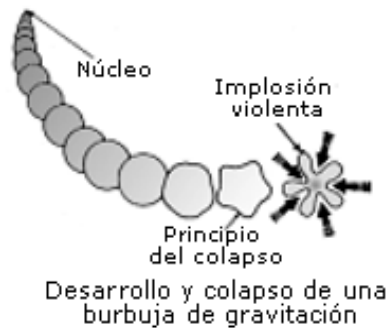
### 7.5.1. Aplicació dels ultrasons en aquest projecte

Dins de les nombroses aplicacions que presenten els ultrasons, en els últims anys s'han desenvolupat nombroses tècniques per al tractament d'aliments que els empenen. L'aplicació d'ultrasons es considera un processat mínim, ja que, conceptualment, es tracta de destruir els microorganismes (ja que els ultrasons destrueixen la seva membrana cel·lular) que puguin fer que un aliment no sigui apte per al seu consum però sense modificar la seva aparença. Ara bé, aquesta tècnica no és vàlida per a qualssevol producte, ja que no tots els aliments condueixen d'igual forma els ultrasons.

Quan les ones d'ultrasons actuen sobre un líquid es generen milers de petites bombolles (fenomen de cavitació) de vida efímera. Aquestes bombolles es generen com a conseqüència de les freqüències d'actuació dels ultrasons (de l'ordre de 40.000 vibracions per segons) que produeixen ones alternes d'alta i baixa pressió dins del líquid. Durant la fase d'alta pressió el líquid es comprimeix, mentre que durant la fase de baixa



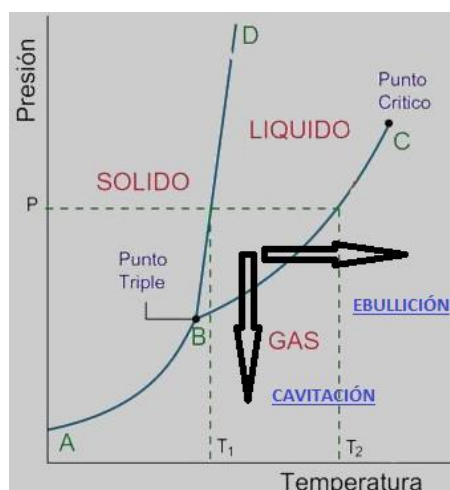
pressió aquest s'expandeix, provocant que aquestes bombolles o cavitats s'expandeixin fins a un diàmetre crític. En tornar a comprimir-se, aquestes sofreixen una implosió (veure Fig. 7.5.1.1).[48]



**Fig. 7.5.1.1.** Procés de cavitació. [49]

Tot i que la seva existència sigui extremadament breu, a l'interior d'aquestes bombolles es produeixen alteracions de pressió i temperatura molt considerables de manera que s'hi poden produir multitud de reaccions químiques, fins al punt de poder modificar l'estructura del líquid.

Per entendre el que significa el concepte de cavitació, és convenient observar un diagrama de pressió- temperatura com el que es mostra a la Fig. 7.5.1.2. En aquest diagrama es mostren les analogies i les diferències entre els processos d'ebullició i cavitació. Així, mentre en el procés d'ebullició es traspasa la línia de separació líquid/vapor quan s'augmenta la temperatura a pressió constant (habitualment atmosfèrica), en el de cavitació aquest traspàs es produeix quan es redueix la pressió a temperatura constant. [48]



**Fig. 7.5.1.2.** Diferència entre el procés d'ebullició i el de cavitació.

La major part dels efectes observats per ultrasons, es deuen a la cavitació acústica. La seva combinació amb fenòmens de vibració mecànica (emprades per netejar i extreure sòlids) i de corrent acústica (augmenta la transferència de massa efectiva, produint una major eficiència de neteja i extracció), poden reactivar índex i eficiències d'extracció. [50]

### 7.5.2. Experiments realitzats

En aquest projecte s'ha avaluat l'extracció de l'oli essencial de la pell de taronja mitjançant ultrasons i, de forma secundària, la precipitació de les pectines. Per fer-ho s'ha tractat una determinada quantitat de pells molturades amb aigua destil·lada amb ultrasons i s'han variat les condicions en el seu tractament.

Les taronges emprades en aquesta part del treball, al igual que en el bloc anterior, van ser les de tipus "*Valencia Late*", en el ben entès que en cap de les experiències es van emprar pells netes. Aquestes pells, un cop separades, seques, mòltes, i tamisades (o no) es van tractar amb ultrasons abans d'extreure'n l'oli essencial. La idea era veure si era factible, en sotmetre-les a aquest tractament, extreure més quantitat d'oli d'una forma més senzilla, tot i que la presència de dos dobles enllaços en la molècula del limonè feia pensar el contrari.



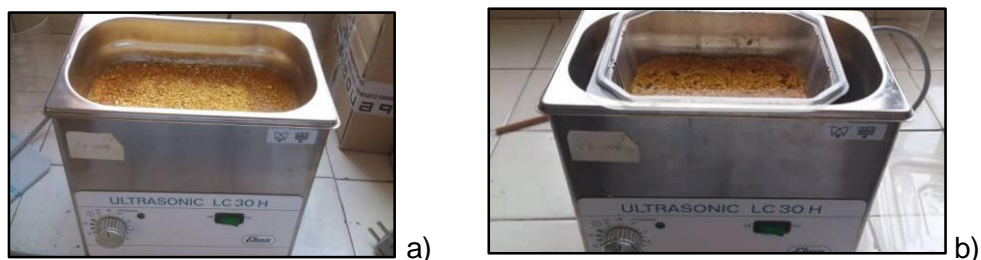
**Fig. 7.5.2.1.** Aparell d'ultrasons *Ultrasonic LC 30 H*, distribuït per la casa comercial Elmasonic.

Un cop realitzat el tractament d'ultrasons (US) sobre cadascuna de les mostres, es van separar les pells del líquid amb un colador de roba. D'una banda, es va procedir a fer la destil·lació simple del líquid i, d'altra banda, es va procedir a fer un reflux i posterior destil·lació simple amb les pells, de manera anàloga a com s'havia fet abans d'emprar la tècnica US. D'aquesta manera es volia detectar els possibles canvis que es produïen en el procés d'extracció quan les pells de taronja es tractàvem amb US.

En una primera tanda d'experiències es van introduir directament les mostres de pell de taronja a l'interior de l'equip d'ultrasons. Aquest conjunt es designà com sistema obert (vegeu taula 7.5.1.1.) i, habitualment es van emprar 50 grams de pell de taronja i 600 mL

d'aigua destil·lada, de manera anàloga al que s'havia fet durant el procés de reflux i destil·lació prèvia sense tractament previ amb US.

A la vista que el rendiment d'oli essencial va ser significativament inferior, això és, el volum decantat va ser pràcticament nul, es va procedir a introduir la mostra de pell de taronja conjuntament amb el volum d'aigua destil·lada a l'interior d'un recipient de plàstic tancat hermèticament. Aquest conjunt d'experiències es van designar com sistema tancat (vegeu taula 7.5.1.1.) i, a la figura 7.5.2.2 es poden apreciar les imatges corresponents al sistema obert i al sistema tancat, respectivament.



**Figura 7.5.2.2.** Mostres de 50 grams de pell de taronja i 600 mL d'aigua introduïdes:

a) directament dins l'equip US (sistema obert); b) dins un recipient plàstic i aquest dins l'equip US.

Cal indicar que, quan es van fer les experiències del sistema tancat dins l'aparell US es va introduir aigua destil·lada fins arribar (externament) fins al mateix nivell superior de la mostra continguda en el recipient plàstic.

Per tal d'assegurar l'hermeticitat es va realitzar una tercera tanda d'experiències. En aquest conjunt, es va substituir el recipient de plàstic per un reflux, el qual s'instal·là dins de l'equip US, tal com es pot apreciar en la figura 7.5.2.3.



**Figura 7.5.2.3.** Equip de reflux amb les pells de taronja just abans del tractament amb US.

Cal esmentar que, dins d'equip de reflux es van introduir mostres formades per 15 grams de pell de taronja i 200 mL d'aigua destil·lada, atès que el volum nominal del baló era de 500 mL.

A la següent taula es detallen els experiments realitzats.

**Taula 7.5.2.1.** Mostres sotmeses a ultrasons

Exp.	t (min)	Q	Reflux	Sistema	Mida partícula	Quantitats	Altres
1	30	Sí	No	Obert	Sense tamisar	100 g+1200ml/ 50 g+600ml	-
2	120	Sí	No	Obert	1mm>x>250 µm	50g+600ml	-
3	30	No	No	Obert	Sense tamisar	50g+600ml	-
4	60	No	No	Obert	Sense tamisar	50g+600ml	-
5	10	No	No	Tancat	x>2 mm	50g+600ml	-
6	10	Sí	No	Tancat	x>2 mm	50g+600ml	-
7	10	No	No	Tancat	2 mm>x>1 mm	50g+600ml	-
8	10	Sí	No	Tancat	2 mm>x>1 mm	50g+600ml	-
9	10	No	No	Tancat	1 mm>x> 250 µm	50g+600ml	-
10	10	Sí	No	Tancat	1 mm>x> 250 µm	50g+600ml	-
11	10	No	No	Tancat	x>2 mm	50g+600ml	Àcid cítric
12	30	No	Sí	Tancat	Sense tamisar	15g+200ml	-
13	60	No	Sí	Tancat	Sense tamisar	15g+200ml	-
14	30	Sí	Sí	Tancat	Sense tamisar	15g+200ml	-
15	60	Sí	Sí	Tancat	Sense tamisar	15g+200ml	-

Un cop analitzada la quantitat extreta d'oli essencial, es va valorar també la quantitat de matèria orgànica continguda a les diferents parts i els sucres, per poder comparar els resultats amb els obtinguts pel procediment seguit a 7.4.

Com ja s'ha explicat anteriorment, un cop les pells eren tractades, es filtraven amb un colador de roba i es separaven les pells de la part líquida. D'una banda, aquests líquids es sotmetien a destil·lació, mentre que a les pells se les afegia aigua destil·lada i es sotmetien a reflux i a destil·lació. Tots aquests experiments es van fer a marxa 2 de la manta calefactora, garantint així la destil·lació del conjunt de substàncies volàtils..

Per poder determinar el rendiment d'extracció d'oli essencial en el cas del líquid tractat amb ultrasons, es mesuraven amb una proveta els mil·lilitres exactes que es posaven a destil·lar i es determinava el rendiment dividint els mil·lilitres d'oli obtinguts respecte al volum inicial de la mostra a destil·lar.

En el cas de les pells, es pesaven i per determinar el rendiment s'emprava l'equació 1. A la taula 7.5.1.2 es mostren els volums de líquid mesurats amb la proveta que es posaren

a destil·lar i les masses exactes de pells tractades amb aigua destil·lada (sempre segons la proporció 50g de pells/600ml d'aigua destil·lada).

**Taula 7.5.2.2.** Volums de líquid sotmesos a destil·lació i grams de pells sotmesos a reflux i destil·lació després del tractament amb ultrasons

Exp.	Volum de líquid (ml)	Massa de pell (g)
1	125	50
2	150	25
3	150	50
4	300	50
5	150	50
6	150	50
7	150	50
8	150	50
9	150	50
10	150	50
11	150	50
12	150	7,5
13	158	15
14	159	15
15	169	15

### 7.5.3. Influència dels diferents paràmetres en l'extracció de l'oli essencial

#### 7.5.3.1. Influència del tipus de sistema durant l'aplicació dels ultrasons

En primer lloc, utilitzant el sistema obert, es va determinar la influència d'exposició als ultrasons. Com que l'equip US emprat ( Ultrasonic LC 30 H) disposava de l'opció d'escalfar el contingut del recipient, es van fer experiències amb escalfor addicional i sense (experiments 1-4).

A la taula 7.5.3.1.1 es recullen els valors del rendiment obtinguts pel que fa al contingut d'oli essencial en el líquid procedent del tractament amb US, després de ser separades de les pells de taronja mitjançant un colador de roba.

**Taula 7.5.3.1.1.** Influència del temps d'ultrasons, en sistema obert, en la presència d'oli essencial en el líquid

Experiment	V dest. (ml)	t (min)	Calor	Oli (ml)	% $\eta_{oli}$
1	125	30	1	0	0
2	150	120	1	0,2	0,13
3	150	30	0	0	0
4	300	60	0	0,2	0,07

El conjunt dels quatre resultats va donar uns valor del rendiment nuls o pràcticament nuls, la qual cosa comportà que es procedís a fer el reflux i posterior destil·lació simple de les pells de taronja després d'haver-les colat i separar-les del líquid, després del tractament amb US. Els resultats que es va obtenir es recullen a la taula 7.5.3.1.2.

**Taula 7.5.3.1.2.** Influència del temps d'ultrasons, en sistema obert, en l'extracció d'oli essencial de les pells després d'aplicar US

Experiment	m pells (g)	t (min)	Calor	Oli (ml)	% $\eta_{oli}$
1	50	30	1	0,1	0,17
2	25	120	1	0	0
3	50	30	0	0	0
4	50	60	0	0,2	0,34

Altra vegada, els rendiments obtinguts van ser nuls o pràcticament nuls. Aquest fet marcava una tendència negativa en l'obtenció d'oli essencial mitjançant tractament amb US.

A la vista d'aquest resultats, es va procedir a fer la segona tanda d'experiències (sistema tancat). En aquest conjunt d'experiències es va treballar amb pells de taronja de diferents mides (experiments 5-11 de la taula 7.5.1.1.)

A les taules 7.5.3.1.3 i 7.5.3.1.4 es pot observar que els resultats obtinguts van ser del mateix ordre que els obtinguts en el sistema obert, la qual cosa indicà que no era adient emprar els ultrasons, en el cas que l'objectiu fos l'obtenció de l'oli essencial.

**Taula 7.5.3.1.3.** Influència del temps d'ultrasons en sistema tancat en la presència d'oli essencial al líquid

Experiment	V dest. (ml)	t (min)	Calor	Oli (ml)	% $\eta_{oli}$
5	150	10	0	0,2	0,13
6	150	10	1	0	0
7	150	10	0	0	0
8	150	10	1	0	0
9	150	10	0	0,1	0,07
10	150	10	1	0	0
11	150	10	0	0,1	0,07

Com es pot observar, els resultats van mantenir la mateixa tendència que els que s'havien obtingut en el sistema obert

**Taula 7.5.3.1.4.** Influència del temps d'ultrasons, en sistema tancat, en l'extracció d'oli essencial de les pells després d'aplicar US

Experiment	m dest. (g)	t (min)	Calor	Oli (ml)	% $\eta_{oli}$
5	50	10	0	0,3	0,50
6	50	10	1	0,5	0,84
7	50	10	0	0,2	0,34
8	50	10	1	0,2	0,34
9	50	10	0	0	0
10	50	10	1	0,2	0,34
11	50	10	0	0,3	0,50

Per tal de confirmar aquesta tendència es va fer un tercer bloc d'experiències (reflux), que es corresponen als experiment 12-15 de la taula 7.5.1.1. Els resultats es mostren a les taules 7.5.3.1.5 i 7.5.3.1.6.

**Taula 7.5.3.1.5.** Influència del temps d'ultrasons, en sistema tancat amb reflux, en la presència d'oli essencial al líquid

Experiment	V dest. (ml)	t (min)	Calor	Oli (ml)	% $\eta_{oli}$
12	150	30	0	0,2	0,13
13	158	60	0	0,1	0,06
14	159	30	1	0,1	0,06
15	169	60	1	0,2	0,12

**Taula 7.5.3.1.6.** Influència del temps d'ultrasons, en sistema tancat amb reflux, en l'extracció d'oli essencial de les pells després d'aplicar US

Experiment	m dest. (g)	t (min)	Calor	Oli (ml)	% $\eta_{oli}$
12	7,5	30	0	0	0
13	15	60	0	0,2	1,12
14	15	30	1	0,2	1,12
15	15	60	1	0,2	1,12

Per tant, considerant que els rendiments d'extracció de l'oli essencial són ínfims respecte als aconseguits sense aplicar ultrasons, es determinà que aquest no és un bon mètode per a millorar el rendiment. Tot i això es completà l'estudi determinant la influència de la mida de la partícula.

### 7.5.3.2. Influència de la mida de partícula

A les taules 7.5.3.2.1 i 7.5.3.2.2 es recullen els resultats que es van obtenir.

**Taula 7.5.3.2.1.** Influència de la mida de partícula en l'extracció d'oli essencial al líquid

Experiment	V dest. (ml)	Mida partícula	Calor	Oli (ml)	% $\eta_{oli}$
5	150	$x > 2$ mm	0	0,2	0,13
7	150	$2 \text{ mm} > x > 1$ mm	0	0	0
9	150	$1 \text{ mm} > x > 250 \mu\text{m}$	0	0,1	0,07
6	150	$x > 2$ mm	1	0	0
8	150	$2 \text{ mm} > x > 1$ mm	1	0	0
10	150	$1 \text{ mm} > x > 250 \mu\text{m}$	1	0	0

Tot i que no s'observa una tendència clara, sembla que el rendiment augmenta a mesura que augmenta la mida de partícula de la pell de taronja, en el cas que no s'apliqui escalfor addicional durant el procés de tractament amb US.

**Taula 7.5.3.2.2.** Influència de la mida de partícula en l'extracció d'oli essencial a les pells

Experiment	m dest. (g)	Mida partícula	Calor	Oli (ml)	% $\eta_{oli}$
9	50	$x > 2$ mm	0	0,3	0,50
11	50	$2 \text{ mm} > x > 1$ mm	0	0,2	0,34
13	50	$1 \text{ mm} > x > 250 \mu\text{m}$	0	0	0
10	50	$x > 2$ mm	1	0,5	0,84
12	50	$2 \text{ mm} > x > 1$ mm	1	0,2	0,34
14	50	$1 \text{ mm} > x > 250 \mu\text{m}$	1	0,15	0,25

En el cas de les pells s'observà com clarament, i a l'inrevés de lo que passava en el cas de no aplicar ultrasons, el rendiment augmentà a mesura que ho fa la mida de partícula (independentment de l'aplicació o no de calor). La qual cosa s'interpretà com que el fenomen de cavitació, va ser més efectiu quan més petita era la mida de la partícula.

### 7.5.4. Valoració de les mostres

#### 7.5.4.1. Anàlisis sucres reductors

Una vegada s'havia comprovat que amb exposició a radiació ultrasònica no s'obtenia oli essencial amb un rendiment que fes tenir en compte aquesta tècnica, es va procedir a determinar la seva influència en el contingut de sucres reductors i matèria orgànica.

A la taula 7.5.4.1.1 es mostren els resultats en el conjunt de les quinze experiències realitzades, una vegada es va procedir a destil·lar el líquid obtingut després de la



separació de les pells de taronja amb un colador de roba, una vegada s'havien sotmès les mostres a la radiació US.

**Taula 7.5.4.1.1.** Identificació de sucres reductors en el líquid obtingut després de colar les pells de taronja tractades amb US

Exp.	Hidrolat	Part superior del líquid residu	Part inferior del líquid residu
1	No	Sí	Sí
2	No	Sí	Sí
3	No	Sí	Sí
4	No	Sí	Sí
5	No	Sí	Sí
6	No	Sí	Sí
7	No	Sí	Sí
8	No	Sí	Sí
9	No	Sí	Sí
10	No	Sí	Sí
11	No	Sí	Sí
12	No	Sí	Sí
13	No	Sí	Sí
14	No	Sí	Sí
15	No	Sí	Sí

Segons s'observa, en cap cas es van detectar sucres reductors en l'hidrolat i, en canvi, en la totalitat dels casos es van detectar en la fracció que no havia destil·lat. Cal remarcar que, en aquest conjunt d'experiències també es va dividir el líquid en dues fraccions, e el ben entès que, en la inferior hi va restà les restes dels fins continguts en la pell de taronja que havien traspasar el colador.

El comportament d'aquest conjunt de mostres va ser el mateix que l'observat en el líquid residu obtingut quan no s'aplicaren ultrasons. Així, doncs, aquests sucres o bé ja formaven part de la constitució de la pell de taronja o bé es van formar per l'acció de la radiació US.

Com que les pells de taronja s'havien sotmès a un segon tractament (reflux + destil·lació), es va procedir a identificar la presència de sucres reductors en aquest segon tractament. A la taula 7.5.4.1.2 es mostren els resultats obtinguts en el conjunt de les quinze experiències.

En aquest cas, el líquid residu fa referència al líquid en que es converteix l'aigua destil·lada afegida a les pells (aigua neta, no passada per ultrasons) amb la que es fa el reflux i la destil·lació. Amb aquest procediment, les pells queden totalment netes de sucres i, tot i que en menor proporció que en el líquid residu destil·lat extret dels ultrasons, si queda una petita quantitat de sucres reductors, es troben en aquest líquid.

**Taula 7.5.4.1.2.** Identificació de sucres reductors en les pells sotmeses al segon tractament (reflux + destil·lació)

Exp.	Hidrolat	Part superior del líquid residu	Part inferior del líquid residu	Pells
1	No	No	Sí	-
2	No	Sí	Sí	-
3	No	No	No	-
4	No	No	Sí	No
5	No	Sí	Sí	No
6	No	No	No	No
7	No	Sí	No	No
8	No	Sí	No	No
9	No	Sí	Sí	No
10	No	No	No	No
11	No	Sí	Sí	No
12	No	No	No	No
13	No	No	Sí	No
14	No	No	No	No
15	No	No	No	No

#### 7.5.4.2. Matèria orgànica

De manera anàloga al tractament sense US, es va procedir a determinar el conjunt de la matèria orgànica (MO) oxidable amb permanganat potàssic.

En primer lloc es va determinar la MO en el líquid que es va obtenir després de tractar les mesclures de pell de taronja en aigua destil·lada amb US. A tal efecte, es va destil·lar aquest líquid i es van considerar tres fraccions diferents: el destil·lat (hidrolat) i el residu que resta a l'interior del calderí. Aquest líquid es va dividir en dues fraccions, una vegada s'havia aconseguit la sedimentació dels sòlids en suspensió, la superior i la inferior.

Cal recordar que la concentració de permanganat potàssic va ser 0,01N en la valoració de l'hidrolat i 0,1 N en la valoració del líquid que restà a l'interior del calderí i que les

mostres procedents del calderí s'havien de sotmetre a un procés de dilució (1/25) per tal de garantir un volum de reactiu inferior als 50 mL, capacitat de la bureta utilitzada.

En tots els casos es va corroborar que a l'hidrolat no quedava gairebé matèria orgànica, romanent aquesta al líquid residu.

### **7.5.5. Conclusions parcials**

Els rendiments obtinguts en l'extracció de l'oli essencial de la pell de taronja aplicant ultrasons són molt inferiors respecte els assolits mitjançant els procediments tradicionals explicats. Per això, no es considera viable la seva aplicació per obtenir l'oli essencial contingut a la pell de la taronja.

En aplicar ultrasons, la quantitat de matèria orgànica restant a la fase líquida és major a que quan no s'apliquen.

La influència dels ultrasons es manifesta més fortament a mesura que les condicions d'extracció són menys favorables. En aquest cas, a menor diàmetre de partícula i amb aplicació de calor, ja que en aquestes condicions, per efecte de la cavitació, es descompon gran part de la matèria orgànica.

Aquesta consideració queda reforçada amb la identificació dels sucres reductors, ja que ni amb el tractament US ni sense es va detectar la seva presència ni als hidrolats ni a les pells un cop realitzat el reflux i la destil·lació simple.

D'altra banda, amb el tractament d'ultrasons només s'ha detectat la presència de sucres reductors als líquids restants dins del calderí, després del reflux i la destil·lació de les pells de taronja i, en una proporció molt menor a la trobada en el líquid tractat amb els ultrasons. Cal esmentar, que en molts dels experiments, s'ha considerat que l'assaig de sucres era positiu ja que el reactiu passava de blau a verd, però no s'arribava a produir el precipitat de color taronja que indica clarament la presència d'aquet tipus de substrat, mentre que a les mostres no tractades amb ultrasons aquest apareixia amb major claredat.

En conclusió, els ultrasons es poden emprar com agent extractor però no de manera indiscriminada, ja que afecten als compostos químics degradant-los, especialment les insaturacions de la molècula. A més a més, per tal de que la radiació ultrasònica sigui el màxim d'efectiva cal tenir cura de les condicions d'estanqueïtat del recipient on es faci aquesta irradiació i l'aportació d'energia en forma de calor. En quant a aquest projecte,

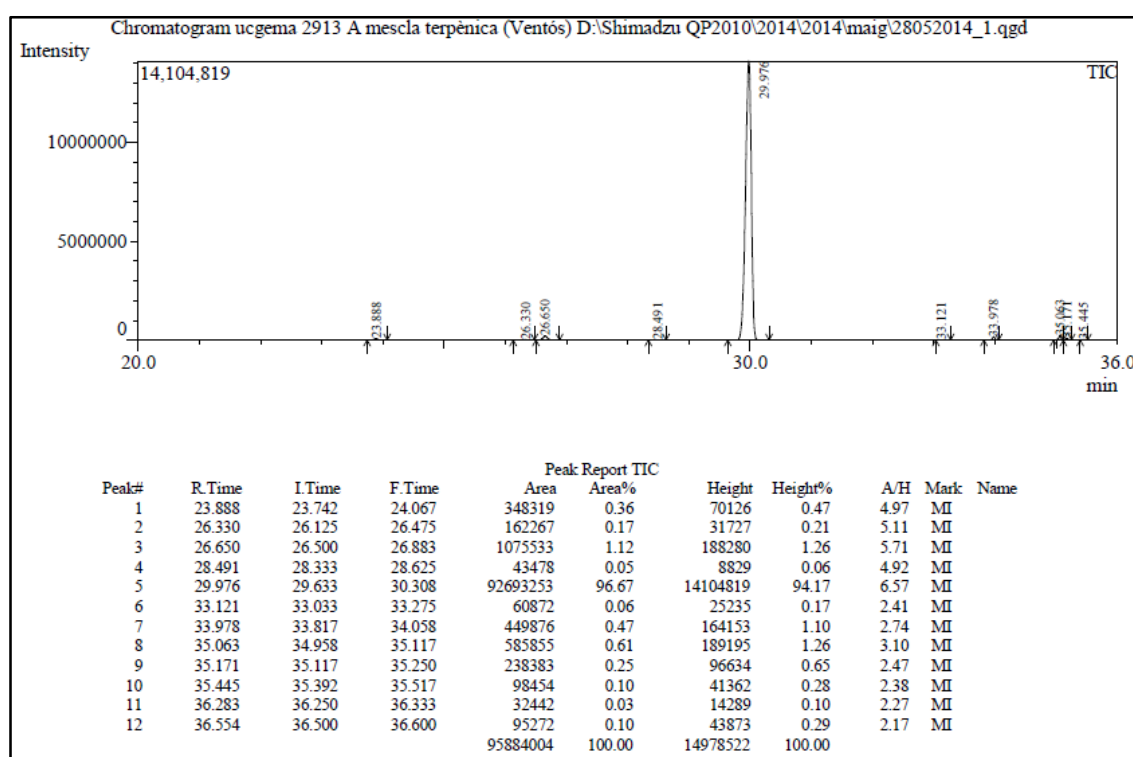
donat que no contribueix a l'optimització del procés d'extracció de l'oli essencial de la pell de taronja, ben al contrari disminueix el rendiment, no es recomana aquesta tècnica per a un procés industrial.

## 8. Identificació de l'oli essencial

### 8.1. Cromatografia de gasos

Per tal de comprovar la composició de l'oli que es va obtenir durant aquest projecte es va recorre a la cromatografia de gasos. A tal efecte es va procedir a l'elució de diferents mostres: l'oli essencial obtingut i dues mostres més, ambdues comercials.

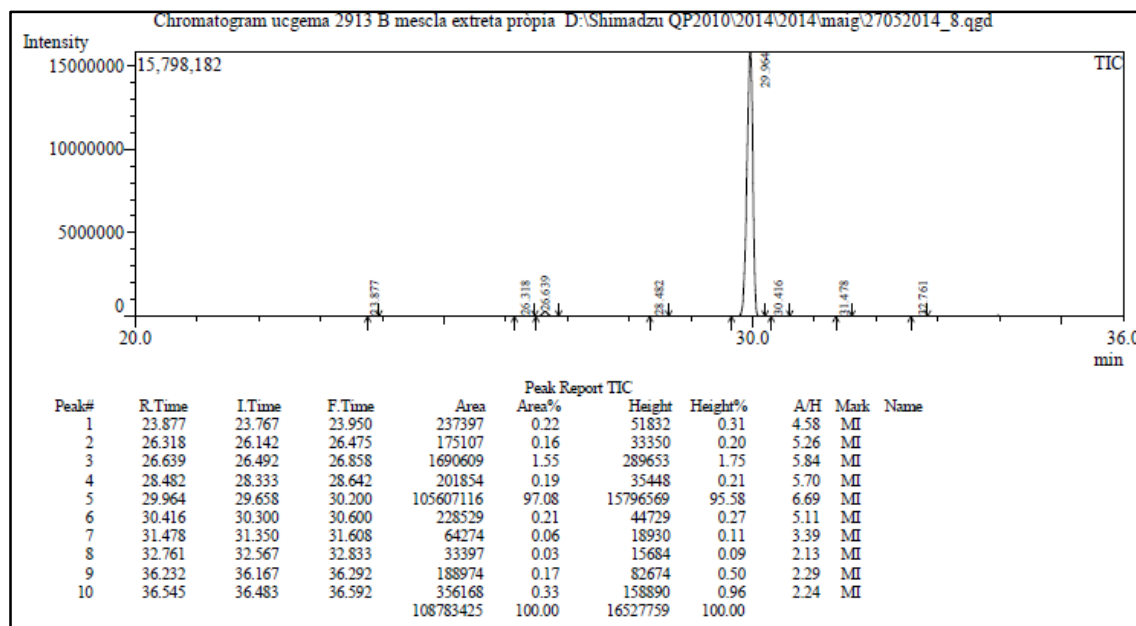
A la figura 8.1.1 es mostra el cromatograma d'una de les mostres comercials, subministrada per la casa Ventós SA.



**Fig. 8.1.1.** Cromatograma de la mostra subministrada per la casa comercial Ventós SA.

A efectes pràctics, només s'hi aprecia un únic senyal que es correspon amb el limonè. Aquest senyal, amb un temps d'elució de 29 minuts, representa una concentració del 94%. En comparació, els tres senyals que segueixen en importància representen un 1.26% (temps d'elució de 26,6'); un 1.10% (temps d'elució de 33,9') i un 1.26% (temps d'elució de 35') i es corresponen el primer amb el mircè i el tercer amb l'òxid de limonè trans (el segon no ha estat identificat quan s'ha fet el cromatograma).

A la figura 8.1.2 el cromatograma que es mostra es correspon amb l'oli essencial obtingut en aquest treball.



**Fig. 8.1.2.** Cromatograma corresponent a l'oli essencial obtingut en aquest treball.

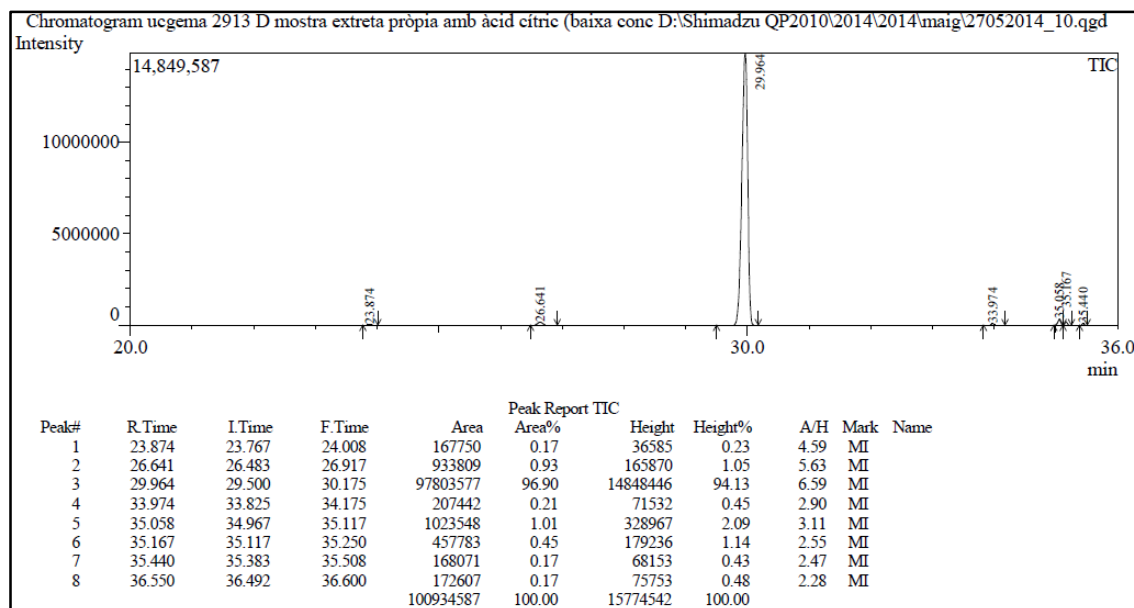
De manera anàloga al cromatograma anterior, l'únic pic cromatogràfic destacable torna a localitzar-se als 30', amb una concentració del 95,58%. El següent senyal en importància és el que elueix a 26,6', amb una concentració del 1.75%. La resta de senyals no arriben, en cap cas, a l'1%.

A diferència de la mostra anterior, sobre la qual no s'hi va fer cap actuació de purificació, la mostra d'oli essencial obtinguda en aquest treball, després de ser decantada i separada de la fase aquosa, va ser tractada amb sulfat sòdic anhidre, a fi i efecte d'eliminar les restes aquoses. A la vista dels resultats obtinguts es pot concloure que la major part de les substàncies minoritàries van ser retingudes pel sulfat de sodi anhidre.

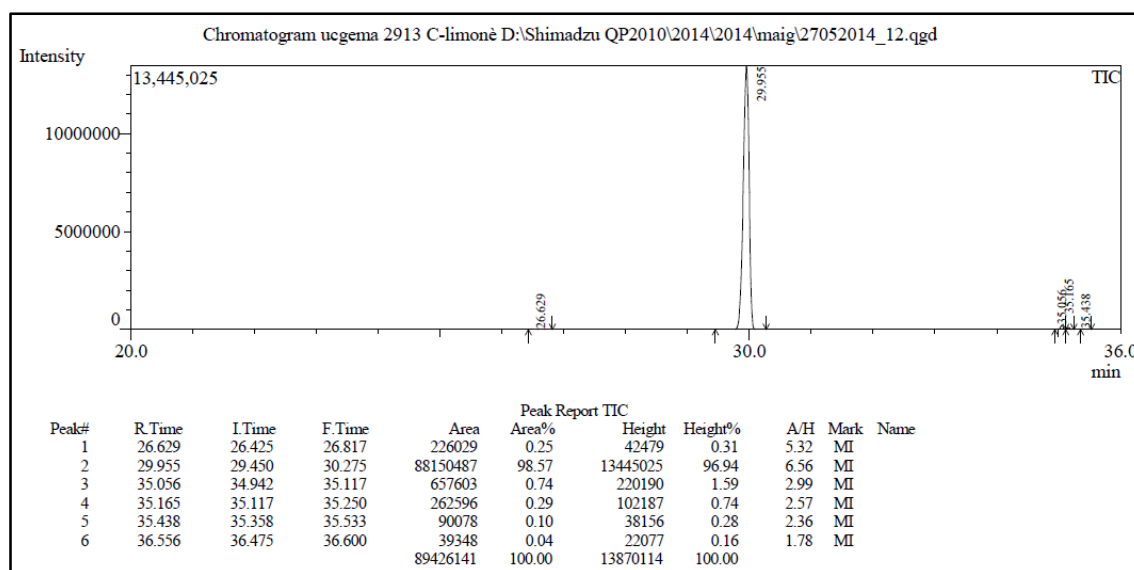
A la figura 8.1.3 es recull el cromatograma corresponent a l'oli essencial que es va obtenir en presència d'àcid cítric durant el procés de reflux/destil·lació. Altra vegada, l'únic senyal destacable és el del limonè amb un 94,13%. Ara bé, en aquesta ocasió, només s'arriba a detectar un total de vuit pics, en comptes dels deu del cas anterior. Pel que fa als senyals minoritaris, n'hi ha tres que superen l'1%, el primer eluït a 26,6'; el segon a 35' i el tercer a 35,2'.

A efectes pràctics, es pot dir que la incorporació de l'àcid cítric no va modificar significativament l'obtenció del limonè.

Finalment, a la figura 8.1.4 es mostra el cromatograma d'una segona mostra comercial de d-limonè subministrada per Itel SL.



**Fig. 8.1.3.** Cromatograma corresponent a l'oli essencial obtingut en aquest treball en presència d'àcid cítric durant el procés de reflux/ destil·lació.



**Fig. 8.1.4.** Cromatograma de la mostra comercial subministrada per la casa comercial Itel SL.

Es pot apreciar com a la mostra de la figura 8.1.4 només es van arribar a identificar sis pics. Evidentment el majoritari va ser el corresponent al limonè amb un 96.94% de concentració i el següent senyal en importància, amb un 1.59% de concentració, el que va presentar un temps d'elució de 35'.

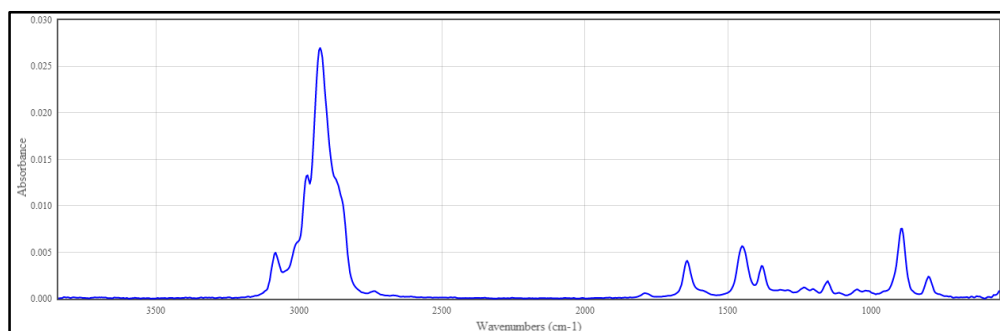
## 8.2. IR

Per realitzar l'espectre d'IR es va mesclar homogèniament una gota de l'oli essencial obtingut en aquest treball amb 300 mg de bromur potàssic (KBr) i es va premsar fins a obtenir una pastilla apta per a IR. Atès que l'espectrofotòmetre emprat era d'un sol feix, es va fer una altra pastilla només amb KBr per tal de que actues com a referència. Per fer-les, es va emprar la premsa de la casa *Specac* que es mostra a la figura 8.2.1.



**Fig. 8.2.1.** Premsa emprada per a la fabricació de les pastilles.

Seguidament, es va emprar l'espectròmetre d'infraroig disponible al Departament d'Enginyeria Química de l'Escola d'Enginyeria de Terrassa, un aparell de la casa Spectratech. Com aquest espectròmetre no és de doble feix, no es van poder detectar de forma simultània els dos comprimits, de forma que primer es va fer l'espectre del blanc i després de la mostra de KBr que contenia l'oli essencial. Donat que l'aparell subministra els dos espectres sobreposats, es poden apreciar els punts significatius de la mostra. Per poder confirmar la presència de limonè es mostra, a la figura 8.2.2, l'espectre del limonè pur trobat a la bibliografia i a continuació el resultat obtingut amb aquesta mostra (figura 8.2.3., on es mostra en color negre l'espectre corresponent a la pastilla de bromur potàssic i en color vermell el corresponent a la mescla homogènia que contenia limonè).

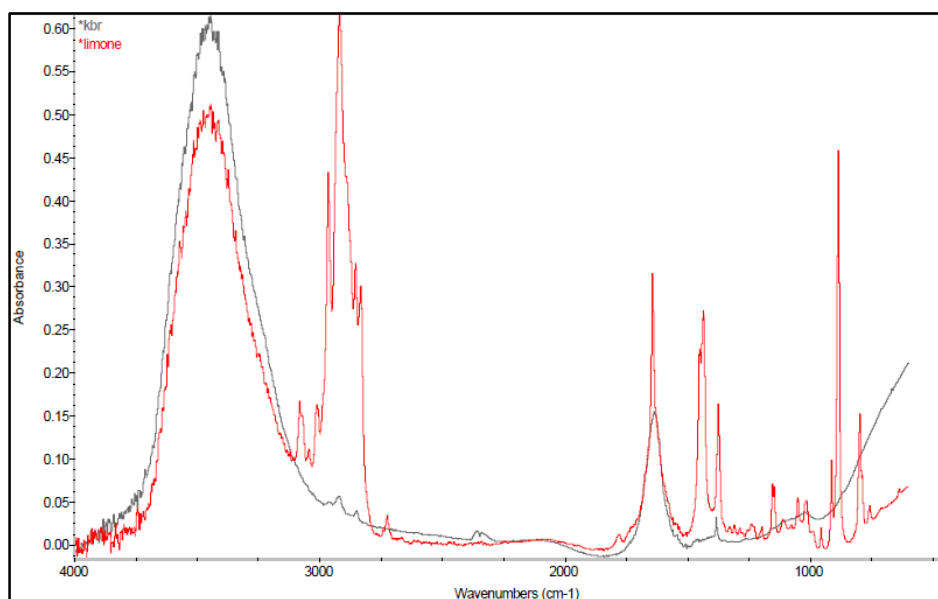


**Fig. 8.2.2.** Espectre IR limonè. [51]

En aquesta ocasió els espectres IR que es mostren es van fer en modus absorbància, tot i que, habitualment, es treballa en modus transmissància.

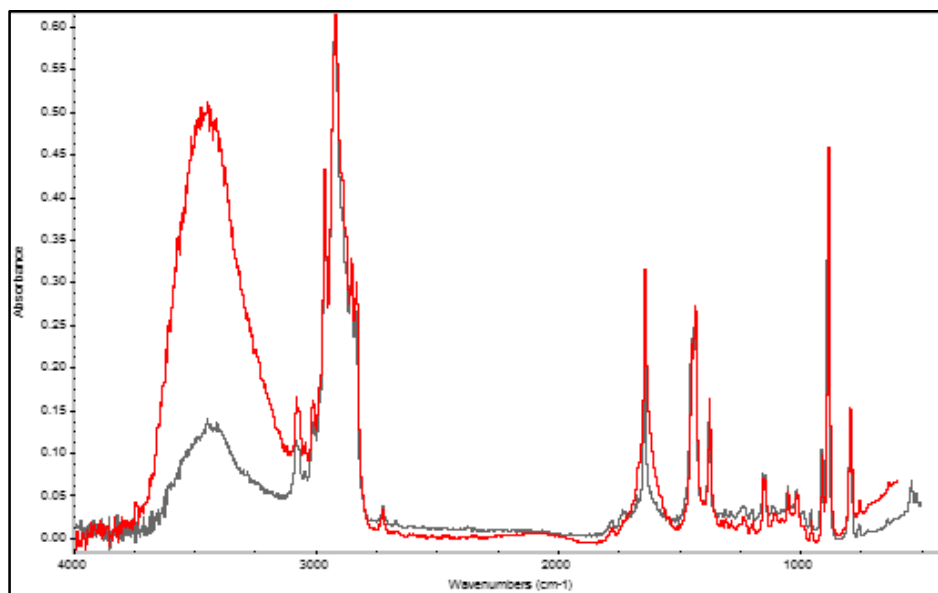


Cal remarcar que la banda centrada a  $3500\text{ cm}^{-1}$  es correspon al grup OH. Atès que aquest grup no està present ni en el substrat ni en el KBr, es va associar a la possible humitat continguda en el bromur potàssic.



**Fig. 8.2.3.** Espectre IR oli essencial obtingut.

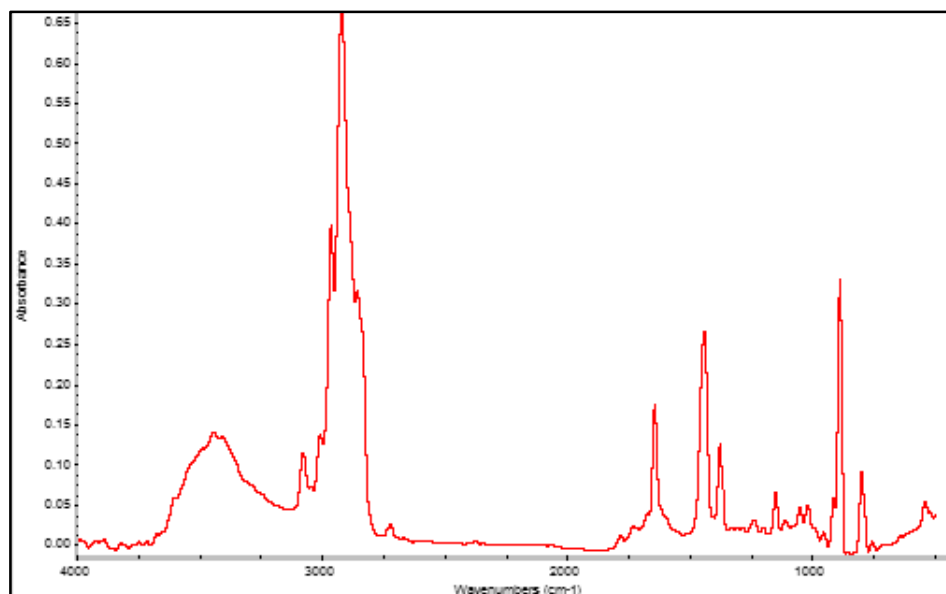
Per tal de confirmar aquesta hipòtesi es va procedir a eixugar el bromur potàssic a  $110^{\circ}\text{C}$  durant dues hores i es va preparar una nova mescla homogènia amb 300 mg de KBr i una gota d'oli essencial.



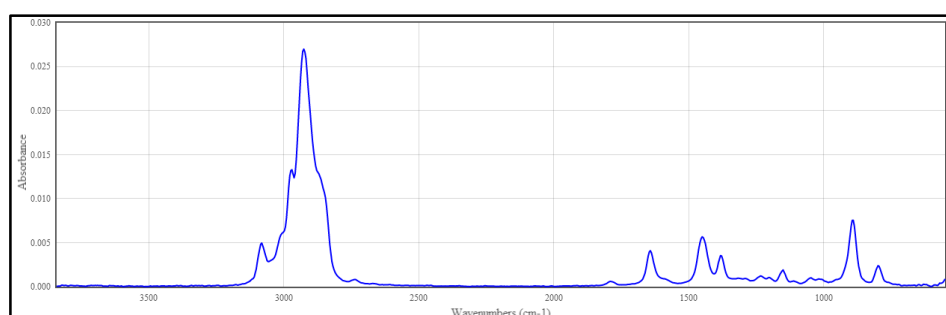
**Fig. 8.2.4.** Comprovació de la influència del grau d'humitat del KBr.

A la figura 8.2.4 es pot comprovar com la intensitat de la banda centrada a  $3500\text{ cm}^{-1}$  va disminuir la seva intensitat quan es va fer servir KBr dessecat a  $110^{\circ}\text{C}$ . A la figura 8.2.5

es mostra l'espectre de l'oli essencial obtingut amb KBr dessecat amb menor grau de sensibilitat de manera a fi i efecte de poder comparar-lo amb l'espectre del limonè.



a) Espectre IR oli essencial obtingut en aquest treball.

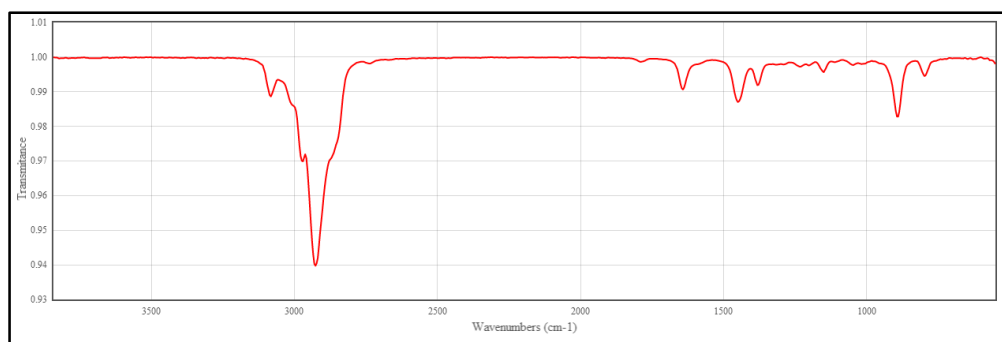


b) Espectre IR del limonè obtingut bibliogràficament. [51]

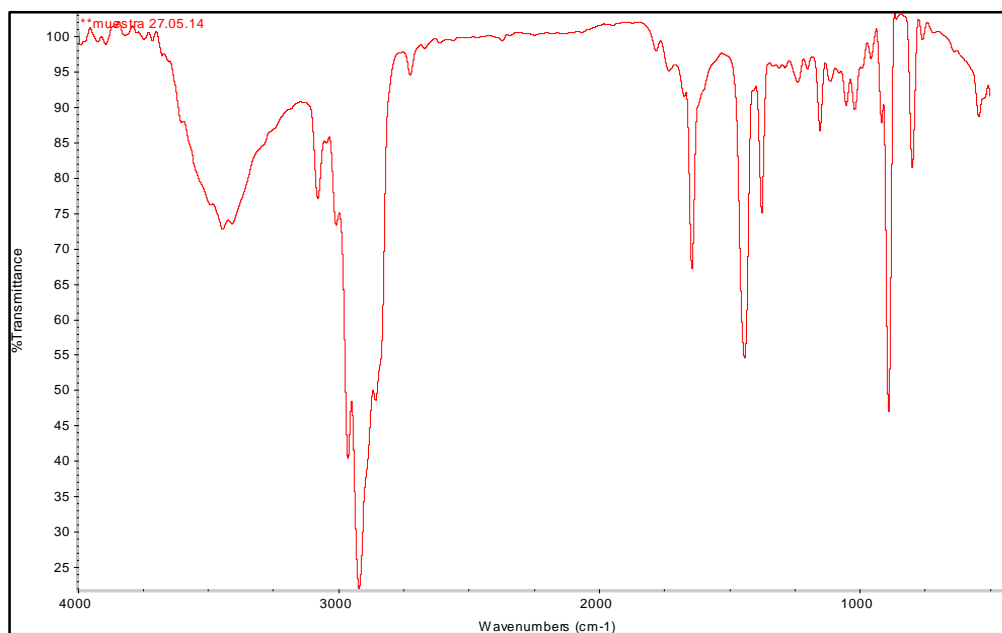
**Fig. 8.2.5.** Comparació entre l'espectre experimental i el referenciat.

Si s'exclou la banda atribuïble a restes d'humitat present en l'espectre obtingut experimentalment, la resta de l'espectre és totalment coincident, la qual cosa permet confirmar la presència de limonè en l'oli essencial, tal com era d'esperar, ja que en aplicar el sulfat anhidre per assecar-lo, també s'arrosseguen altres components minoritaris.

Finalment, a la figura 8.2.6 es mostren els espectres IR en modus transmissió, que és la forma habitual de representar aquest tipus d'espectres.



a) Espectre IR obtingut bibliogràficament. [51]



b) Espectre IR oli essencial obtingut en aquest treball.

**Fig. 8.2.6.** Comparació entre l'espectre referenciat i l'experimental en modus transmittància.

### 8.3. Determinació de la densitat i de l'índex de refracció

Per determinar la densitat de l'oli essencial extret, es va pesar un vas de precipitats buit i, a continuació, amb l'ajuda d'una pipeta de doble enràs, es van afegir 10 ml d'aigua destil·lada i es va tornar a pesar. Un cop determinat aquest pes, es pesava el vas de precipitats buit i després s'afegien 10 ml de l'oli essencial (mitjançant una pipeta de 10ml de doble aforament) i es pesaven. Partint d'aquestes masses i emprant l'equació 2 es va determinar la densitat de la mostra i, amb l'equació 3 es corregia aquest valor. [52]

$$\rho = \frac{(P''-P)}{(P'-P)} \cdot \rho_{H_2O}(20^{\circ}C) \quad \text{Eq. 2}$$

$$\rho_{\text{corregida}} = \rho + 0,0012 \cdot (1 - \rho) \quad \text{Eq. 3}$$

On:

P: pes en grams de l'envàs buit

P': pes en grams de l'envàs amb 10 ml d'aigua

P'': pes en grams de l'envàs amb 10 ml d'oli essencial

En el moment de fer la prova, es va mesurar també la temperatura de l'aigua destil·lada, la qual va ser de 20°C, de forma que la densitat de l'aigua a aquesta temperatura era de 0,99829 g/ml [53]. En coincidir la temperatura ambient amb la que s'empra en l'equació, no calgué corregir aquest factor. A continuació es mostren els resultats obtinguts:

**Taula 8.3.1.** Densitat de cadascun dels olis

Mostra	P (g)	P' (g)	P'' (g)	Densitat (g/ml)	Densitat corregida (g/ml)
Mostra extreta	51,533	61,455	59,846	0,8365	0,8367

Habitualment, els altres components minoritaris que s'extreuen conjuntament amb el limonè i que formen part de l'oli essencial, poden modificar el valor de la densitat. Aquests altres components formen part entre el 5 i el 10% del conjunt de l'oli essencial i, per tant, la densitat de l'oli que es va obtenir entra en els intervals permesos.



D'altra banda, es va determinar l'índex de refracció de l'oli essencial amb un refractòmetre Abbe del Departament d'Òptica i Optometria com el que es mostra a la figura 8.3.1.

El valor de l'índex de refracció determinat experimentalment va ser 1.471, mesurat a 24°C. Aquest valor va coincidir amb el que està tabulat pel limonè.

**Fig. 8.3.1.** Refractòmetre utilitzat.

## 9. Avaluació de l'impacte ambiental

L'anàlisi de l'impacte ambiental d'aquest projecte permet identificar, descriure i valorar els efectes previsibles que la realització del mateix pot produir sobre factors externs com són la salut, els recursos naturals i el medi ambient. Abans, però, s'analitza l'impacte que tenen actualment els residus provinents de la indústria dels suc. A més a més, s'incorpora en aquesta avaluació un resum de bones pràctiques dutes a terme al laboratori.

### 9.1. Impacte ambiental dels residus de la pell de taronja

En el subsector de la transformació de vegetals cal diferenciar, pel que fa a la generació de residus sòlids, entre orgànics, inerts i perillosos. Els residus més habituals a la indústria transformadora de vegetals es mostren a continuació:

**Taula 9.1.1.** Residus més comuns de la indústria del tractament de vegetals

Residu	Codi CER*	Perillositat
Restes orgàniques de fruites i hortalisses	020103	No
Paper i cartró	200101	No
Plàstics	200139	No
Envasos metàl·lics	200140	No
Envasos de vidre	200102	No
Residus assimilables a urbans	200301	No
Oli de maquinaria utilitzat	130203	Sí
Residus d'envasos perillosos	150110	Sí
Fangs de depuradora	020305	No

\*CER: catàleg europeu de residus [54]

En aquesta taula, es consideren tots els residus generats a la indústria en aquesta producció, no obstant, de cara a aquest treball, són importants les restes orgàniques i els residus d'envasos de vidre, de productes perillosos i plàstics, que són els que aquí s'han emprat. D'aquests residus l'únic perillós són els envasos de productes perillosos, mentre que els més nombrosos són els primers. A aquest sector, a Espanya, el percentatge de restes orgàniques, amb respecte a la matèria prima elaborada, generats al sector de transformats vegetals varia entre un 10 i un 65%, estant entre un 40 i un 45% els residus generats per la destinació del fruit a la fabricació de suc de taronja.

Les restes orgàniques, tot i ser tant nombroses, presenten la característica de ser valorables com a subproductes, ja que són reciclables o serveixen com matèria prima per a altres processos. En quant a la gestió dels residus sòlids, les restes vegetals poden considerar-se com a subproductes, destinant-se a alimentació animal, donat el seu gran valor nutritiu, o com a matèries primes d'altres processos industrials. No obstant, altres vegades el seu destí són els abocadors municipals.

En quant als residus sòlids inerts (envasos, paper, cartró, vidre, plàstic), hi ha de dos tipus, aquells generats un cop s'ha consumit el producte (l'envàs que el conté) i aquells derivats de l'embalatge.

Finalment, els residus perillosos, tot i ser escassos, han de ser tractats correctament mitjançant segregació i entrega a gestors autoritzats.

D'acord a la normativa vigent, tots els residus potencialment reciclables o valoritzables s'hauran de destinar a aquests fins, evitant la seva eliminació en tots els casos possibles. Això serà de vital importància a la indústria, ja que haurà de segregar els residus des d'un inici en funció del seu origen, possibilitats de reutilització, reciclatge o valoració, emmagatzemament adequat i gestió mitjançant gestors que els destinin a aquests fins.

En particular, altres usos que se li poden donar són, per exemple:

- Aprofitament de la polpa per millorar l'aroma i la sensació bucal de suc reconstituïts.
- Obtenció de pectines emprant com a matèria prima l'albedo.
- Aprofitament dels carotenoides com pigments naturals per millorar la coloració dels suc simple i concentrats, begudes refrescants, etc.
- Aprofitament de les escorces de cítrics com ingredients per a pinsos animals.
- Extracció d'olis essencials del flavedo, emprats per aromatitzar.

Finalment, el consum d'aigua es redueix recirculant-la. [73]

## **9.2. Impacte ambiental de l'aplicació d'aquest projecte**

Com ja s'ha comentat en aquesta Memòria, la reducció dels residus alimentaris és una preocupació creixent a tot el món i és un problema on l'enginyeria química pot fer grans contribucions que inclouen el desenvolupament de processos i tecnologies que permetin optimitzar els recursos disponibles i reutilitzar els residus per convertir-los en productes amb valor comercial (matèries primes d'altres processos).

La proposta d'aquest projecte permet amb poca inversió, extreure'n el limonè, podent emprar-se després la pell per a alimentació animal o per a altres finalitats, com les desenvolupades en altres projectes, de treballar com a membrana bescanviadora d'ions capaç d'eliminar metalls pesants en dissolució.

El primer aspecte d'impacte ambiental d'aquest projecte es refereix a l'extracció de l'oli essencial (la resta de residus: pells i líquid residu del calderí) són innocus per al medi ambient. El limonè és una substància inflamable i irritant que reacciona violentament amb una barreja de pentafluorur de iode i tetrafluoretilè, originant perill d'incendi i explosió. A més a més, reacciona amb oxidants.

A més de tenir un màxim d'exposició per al contacte humà, de cara al medi ambient, el limonè és una substància molt tòxica per als organismes aquàtics, podent produir una bioacumulació d'aquesta substància en els peixos. Per aquesta raó, un cop extret, s'ha d'evitar que entri en contacte amb el medi aquós, gestionant-lo correctament si es converteix en residu i recollint-lo amb arenes o absorbents inerts en cas de vessaments o fugues.

En el cas d'emprar àcid per a l'extracció del limonè, el líquid residu resultant, s'haurà de gestionar també correctament per tal de no contaminar el medi ambient. D'igual forma s'haurà de procedir amb les mostres sotmeses a la permanganimetria.

## **9.3. Bones pràctiques al laboratori**

### **9.3.1. Generació de residus**

Durant la realització del projecte gairebé no s'han generat residus, ja que les pells un cop tractades i seques eren emprades per altres estudiants en la realització del seu projecte i els líquids resultants eren innocus (aigua amb l'extracte de les pells de taronja).

Les mostres tractades amb àcid es van abocar en un contenidor especial dispostat per a tal efecte.

### **9.3.2. Mesures de prevenció, salut i seguretat al laboratori**

Per tal d'evitar riscos al laboratori, es treballa amb els següents equips de protecció personal: bata, guants i ulleres. D'aquesta manera s'evita l'exposició a esquitxos de substàncies químiques. Per a treballar amb l'estufa, es disposava d'un parell de guants especials per a la protecció de cremades. En el tractament amb ultrasons, és recomanable emprar taps per a les orelles.

La ventilació del laboratori ha de ser l'adequada i no es permet menjar, beure o fumar mentre es treballa en aquest.



## 10. Avaluació econòmica d'aquest projecte

L'avaluació dels costos del projecte implica el desenvolupament d'una estimació dels recursos monetaris necessaris per completar el treball del projecte i permet decidir si aquest és viable o no. Per estimar el cost total, es valoren tant els reactius i materials emprats com els recursos humans.

### 10.1. Cost de reactius i productes químics

Taula 10.1.1. Cost de productes

Material	Distribuïdor	Preu per un.	Quant. emprada	Preu total (€)
Àcid cítric	Panreac	30,90€/kg	15 g	0,46
Àcid clorhídric	Panreac	117,00€/500 ml	57 ml	13,14
Àcid sulfúric	Panreac	79,90€/L	1.200 ml	95,88
Hidròxid de sodi	Panreac	95,70€/kg	0,75 g	0,07
Permanganat potàssic	Panreac	26,63€/L	2.762,2 ml	73,56
Sulfat cúpric	Panreac	42,70€/kg	8,75 g	0,38
Tartrat de sodi dihidratat	Panreac	327,80€/kg	37,5 g	12,29
Tiosulfat de sodi anhidre	Panreac	37,00€/kg	15 g	0,56
<b>TOTAL</b>		<b>757,63€*</b>		<b>196,34€</b>

\*Considerant totes les proves fetes, el CRESCA ha hagut d'invertir 757,63€ en reactius, dels quals només s'han gastat 196,34€, però, òbviament, per començar un nou projecte les quantitats a comprar venen marcades i no es poden adquirir únicament les que es necessitaran per a les proves.

S'ha de tenir en compte però que, per al nostre propòsit que és l'extracció de l'oli essencial només seria necessari la inversió en l'equipament i en aigua destil·lada i tiosulfat de sodi anhidre, ja que la resta de materials s'han emprat bé per a l'extracció de pectines o bé per a les valoracions de sucres i MO.

## 10.2. Cost de personal

Taula 10.2.1. Cost de personal

Material	Categoria	Preu per hora	Hores treballades	Preu total (€)
Desenvolupament de la investigació	Enginyer en pràctiques	8€/h	900h	7.200€
Assessorament tècnic	Tècnic de laboratori	20€/h	400h	8.000€
Gestió del projecte	Enginyer químic	60€/h	100h	6.000€
<b>TOTAL</b>				<b>21.200€</b>

## 10.3. Cost d'equipament

Per calcular els costos d'equipament s'ha tingut en compte l'amortització dels equips, un interès del 4%, els usuaris de cada equip i la duració de la part experiment del projecte (1 any). Les equacions utilitzades per al càlcul del cost (Eq. 4 i 5) i els resultats obtinguts es mostren a continuació:

$$\text{Total per equip} = \text{Anualitat} \cdot \frac{\text{duració del projecte}}{\text{usuaris}} \quad \text{Eq. 4}$$

$$\text{Anualitat} = P \cdot \frac{i(1+i)^n}{(1+i)^n - 1} \quad \text{Eq. 5}$$

On P és el preu, i la tasa d'interès i n l'amortització.

Taula 10.3.1. Cost d'equipament

Equip	Preu (€)	Amortització (anys)	Anualitat (€/any)	Usuaris	Preu total (€)
Agitador magnètic calefactor	1.300,75	5	292,18	4	73,05
Aparell US	385,00	5	86,48	4	21,62
Balança	600,00	5	134,78	4	33,69
Batedora de vas Demoka	50,00	5	11,23	2	5,62
Centrifugadora	3.000,00	5	673,88	4	168,47
Columna de tamisos	1.900,00	5	426,79	4	106,70
Estufa	2.000,00	5	449,25	4	112,31
Manta calefactora	500,00	5	112,31	4	28,08
Material laboratori	2.000,00	5	449,25	4	112,31
<b>TOTAL</b>					<b>661,85€</b>

S'ha de tenir en compte que en aquest projecte s'ha fet us de dues estufes i de tres balances, de forma que, considerant que costessin lo mateix que les valorades a la taula 10.3.1, el preu total seria de **841,54€**.

## 10.4. Proves externes

A continuació s'especifiquen els preus de l'IR i de la cromatografia de gasos:

**Taula 10.4.1.** Pressupost proves externes

Tipus de cost	Preu total (€)
IR	50,00
Cromatografia de gasos	200,00
<b>TOTAL</b>	<b>250,00€</b>

## 10.5. Altres costos

Altres costos com el subministrament de llum i aigua es calculen com un 10% del pressupost d'activitat, possibles imprevistos com un 3% i el cost operacional del laboratori com un 21% del pressupost total. El pressupost d'activitat és la suma dels anteriors:

**Taula 10.5.1.** Pressupost del projecte

Tipus de cost	Preu total (€)
Pressupost d'activitat (PA)	22.487,88
Subministrament (10%PA)	2.248,79
Subtotal PFC	24.736,69
Imprevistos (3% del subtotal del PFC)	742,10
Cost operacional (21% del subtotal PFC)	5.194,70
<b>TOTAL</b>	<b>30.673,49€</b>

Per tant, el pressupost total d'aquest projecte és de **30.673,49€**.

## 11. Conclusions

L'objectiu principal d'aquest treball ha estat optimitzar el procés d'extracció de l'oli essencial de la pell de taronja.

Les principals conclusions d'aquest projecte són les següents:

- Per a una extracció òptima del limonè contingut a la pell de la taronja és molt important que les pells es rentin prèviament al tractament amb aigua i sabó, eliminant ceres i d'altres agents externs que dificulten la seva extracció.
- S'aconsella treballar amb pells d'una mida compresa entre 250 µm i 1 mm.
- El reflux és l'operació clau en aquest projecte, per poder assolir rendiments elevats. S'ha valorat en 60 minuts el temps òptim.
- La temperatura d'asseccament de la pell de taronja també és un factor clau. Treballant en estufa de laboratori, es va obtenir com a valor òptim els 90°C.
- S'ha determinat que l'addició d'àcid al procediment amb l'objectiu d'extreure'n de forma conjunta les pectines, no afecta significativament al rendiment d'extracció.
- Els ultrasons no són un mètode recomanable per a l'extracció de l'oli essencial però sí per a la neteja de les pells, ja que redueixen considerablement la quantitat de matèria orgànica (si es requereixen per a altres procediments) en molt menys temps que el procediment habitual.
- Mitjançant la cromatografia de gasos i l'espectre d'IR s'ha pogut determinar que el component principal extret mitjançant aquest procediment és d-limonè.

## Perspectives de futur

En propers treballs relacionats amb l'optimització del procés d'extracció conjunta de l'oli essencial i de les pectines, s'aconsella emprar un bany tèrmic on es pugui controlar la temperatura en tot moment. A més a més, controlant aquest paràmetre i mantenint les condicions aquí explicades, es podria optimitzar més el rendiment d'extracció.

D'altra banda, seria recomanable treballar amb una estufa de buit per a l'assecamment de les pectines i, si fos possible, amb una amb regulació electrònica per poder filar més prim quina és la temperatura idònia d'assecamment.

## Agraïments

Vull començar aquesta part de la memòria donant les gràcies a la persona sense la qual aquest projecte no hagués estat possible, el Dr. Josep Garcia Raurich. Gràcies per haver confiat en mi i per aconsellar-me i assessorar-me, essent sempre una persona tant propera i reconfortant.

M'agradaria també agrair a la meva tutora, Maria Pilar Almajano, la confiança depositada a l'hora de supervisar aquest projecte.

Durant la realització de tota la part experimental, he treballat molt properament amb estudiants de batxillerat, de cicles, altres estudiants de PFC i persones del laboratori. D'entre tots ells vull començar donant les gràcies a Judith Crespiera, qui sempre tenia un somriure i s'implicava en cadascun dels projectes (gràcies també per les nombroses pells amb les que has col·laborat a aquest projecte). Vull també agrair la seva col·laboració a Miquel Guixé, amb qui vaig compartir llargues tardes realitzant experiments amb els ultrasons, i a Jessica, qui em va ajudar en la realització de les proves de permanganimetria.

Reunir tantes pells i envasos per emmagatzemar els líquids ha necessitat de la col·laboració de nombroses persones: tiets, veïns, etc. A tots ells, moltes gràcies.

També m'agradaria donar les gràcies a tots aquells amics que he fet durant la carrera, amb els quals he patit i he celebrat totes i cadascuna de les assignatures, especialment: Marc, Jennifer, Azahara i Nahikari.

Finalment, m'agradaria donar les gràcies a les persones sense les quals no hagués arribat aquí, als meus pares Manuel i Rosario, els quals em van animar a començar aquesta aventura anomenada Enginyeria Química i em van donar suport en els moments de debilitat, han compartit amb mi els de felicitat i han confiat en mi quan ni jo mateixa em veia capaç de continuar endavant. D'altra banda, vull agrair als meus germans, Raquel i Óscar, que sempre hagin confiat en mi i hagin sigut tant pacients durant tots aquest anys. Per acabar, vull agrair a David Murillo, la meva mitja taronja, tota la confiança que sempre ha tingut en mi, els ànims, l'afecte i la paciència que m'ha processat durant tots aquests anys.

## Bibliografia

- [1] MAS HERRADOR, A. *Reutilització de les pells de taronja*, Terrassa, 2013.
- [2] <http://www.botanical-online.com/citricos.htm>
- [3] <http://www.tecnicoagricola.es/partes-de-un-fruto-citrico-naranja-mandarina-limon-pomelo/>
- [4] <http://www.redondofrutas.com/Html/NuestrosProductos/Naranja.html>
- [5] AGUADO-MUÑOZ, A. *Uso de tecnologías térmicas en la elaboración de zumo de naranja*. Master en Tecnología y Control de los Alimentos. Centro de Estudios Superiores de la Industria Farmacéutica (CESIF), 18-09-2008.
- [6] <http://www.euroresidentes.com/Alimentos/naranjas.htm>
- [7] DAVIES, F.S., ALBRIGO, L.G. *Citrus. Crop Production Science in Horticulture*, CABI ed. Vol. 2, Universitat de Michigan, 1994.
- [8] MOREIRAS, O.; VARELA-MOREIRAS, G.; ÁVILA, J.M.; BELTRÁN, B.; CUADRADO, C.; DEL POZO, S.; *et al* (2009). *La alimentación española. Características nutricionales de los principales alimentos de nuestra dieta*. Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino.
- [9] <http://faostat3.fao.org/faostat-gateway/go/to/download/Q/QC/S>
- [10] MUÑOZ-CARPIO, J.C. *Biosorción de plomo (II) por cáscara de naranja "Citrus cinensis" pretratada*. Tesis doctoral. Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Perú, 2007.
- [11] ADVANCING CHEMICAL ENGINEERING WORLDWIDE. Web oficial de IChemE, [[http://www.icheme.org/media\\_centre/news/2013/tackling-the-orange-waste-mountain.aspx](http://www.icheme.org/media_centre/news/2013/tackling-the-orange-waste-mountain.aspx), 23-02-2014]
- [12] YÁÑEZ, X., LUGO, L., PARADA, Y. *Estudio del aceite esencial de la cáscara de la naranja dulce (Citrus sinensis, variedad Valenciana) cultivada en Labateca (Norte de Santander, Colombia)*. Facultad de Ciencias Básicas, Departamento de Biología y

Química, Grupo de Investigación en Productos Verdes, Instituto de Investigación en Producción Verde, Universidad de Pamplona, 30-08-2006.

[13] CABRA, E. *Los Aceites Esenciales, Panorama Internacional y del Mercado Colombiano. Tecnología*, 175 (5): 55-60. 1988.

[14] SÁNCHEZ, R., PINO, J., CHANG, L., RONCAL, E., ROBERT, E. *Desterpenación de aceite esencial de naranja por extracción con etanol diluido*. Alimentaria 249: 59-61. 1994.

[158] ARGYROPOULOU, C., DAFERERA, D., TARANTILIS, P., FASSEAS, C., POLISSIOU, M. *Chemical composition of the essential oil from leaves of Lippia citriodora H.B.K. (Verbenaceae) at two developmental stages*, Biochemical Systematics and Ecology, 2007.

[16] WEISS E. *Essential Oil Crops*. Cab International: New York, USA, p. 417-511, 1997.

[17] FOWLER, J. *Occupational dermatology*. Current Problems in Dermatology, 1998, p. 211-244.

[18] CERUTTI, M. NEUMAYER, F., *Introducción a la obtención de aceite esencial de limón*. Argentina: Invenio, 7 (12), 2004, pp. 149-155.

[19] LAWLESS, J. *The Illustrated Encyclopedia of Essential Oils*. Londres: Element Books, 1995, p. 721-8.

[20] FONG, O. *Extraction of essential oil from orange peels*. Malasya Pahang: Faculty of Chemical&Natural Resources Engineering, University Malaysia Pahang, 2012, p. 6-8.

[21] VIROT, M., TOMAO, V., GINIES, C., VISINONI, F., CHEMAT, F. *Green procedure with a green solvent for fats and oils' determination Microwave-integrated Soxhlet using limonene followed by microwave Clevenger distillation*. Journal of Chromatography A, 1196-1197, 2008, p.147-152.

[22] FALK, A., BARD, J., KARLSSON, S. *Concise International Chemical Assessment Document 5*. Genova: World Health Organisation, 1998.

[23] *Ficha internacional de Seguridad química del limoneno*. Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo de España, 2005.



- [24] WILLIAM, G., WILLATS, J., KNOX, P., DAALGARD, J. *Pectin new insights into an old polymer are starting to gel*. Trends in Food Science and Technology 17(3), 2006, p. 97-104.
- [25] VALENCIA, M. *Determinación del tratamiento más óptimo para la extracción de pectina a partir de la cáscara de maracuyá mediante el uso de ácido clorhídrico y hexametafosfato de sodio y su aplicación en la elaboración de mermeladas*. Universidad de Caldas, 2001.
- [26] FISHMAN, M., COOKE, P. *The structure of high-methoxyl sugar acid gels of citrus pectin as determined by AFM*. Carbohydrate Research 344 (14), p. 1792-7.
- [27] YOO, S., FISHMAN, M., HOTCHKISS, A., LEE, H. *Viscometric behavior of high-methoxy and low-methoxy pectin solutions*. Food Hydrocolloids 20(1), 2006, p. 62-7.
- [28] DEVIA, J. *Proceso para producir Pectinas Cítricas*. Revista Universidad EAFIT 129, 2003, p.22-3.
- [29] AYA, E. *Factibilidad Técnica de la extracción de aceite esencial de cáscara de limón*. Santa fe de Bogota D.C: Universidad Nacional de Colombia, 1992.
- [30] ALFONSO, E. *Estudio del comportamiento reológico de las pectinas con diferente grado galacturonico obtenida a partir de Citrus paradisi (gray fruit)*. San Salvador: Trabajo de graduación para optar al grado de licenciatura en química y farmacia. Universidad de el Salvador, 2010.
- [31] SÁNCHEZ, D., AGUILAR-GONZÁLEZ, C., CONTRERAS-ESQUIVEL, J., NEVÁREZ-MOORILLÓN, G. *Moléculas pécticas: extracción y su potencial aplicación como empaque*. Chihuahua: Tecnociencia V(2), 2011.
- [32] WOO, K., CHONG, Y., LI HIONG, S., TANG, P. *Pectin extraction and characterization from red fragon fruit (Hylocereus polyrhizus): A preliminary study*. Journal of Biological Sciences 10(7), 2010, p. 631-6.
- [33] QUIROZ, A. *Utilización de residuos de cáscara de naranja par la preparación de un desengrasatne doméstico e industrial*. Quito (Ecuador): Facultad de Ciencias Ambientales, Universidad internacional SEK, 2009.

- [34] PAST, D., JOHNSON, C. *Determinación de estructuras orgánicas*. Editorial Reverte, España, 1981.
- [35] VELÁZQUEZ, M.J. *Acción antifúngica del aceite esencial de cáscara de naranja, aplicado por acción directa o por generación de vapores*. Departamento de Ingeniería Química y Alimentos, Escuela de Ingeniería, Universidad de las Américas Puebla, 2010, p.34-50.
- [36] COSTA-BATLLORI, D. *Antioxidantes naturales en alimentación animal*. Conferencia inaugural del curso académico 2003-2004. Real Academia de Ciencias Veterinarias. Citado en RAMÍREZ, M., *Extracción por arrastre de vapor y análisis de propiedades antioxidantes del aceite esencial de Romero*. México: Universidad de las Américas, Puebla, 2008.
- [37] POMILIO, A., VITALE, A. *Métodos experimentales de laboratorio de Química Orgánica*. Buenos Aires: Departamento de Química Orgánica, Universidad de Buenos Aires, Facultad de Ciencias Exactas, 1988.
- [38] ROJAS, J., PEREA, A., STASHENKO, E. *Obtención de aceites esenciales y pectinas a partir de subproductos de jugos cítricos*. Medellín: Revista de la Facultad de Química Farmacéutica 16(1), Universidad de Antioquía, 2009, p. 110-115.
- [39] BLANCO, C., STASHENKO, E., COMBARIZA, MY., MARTÍNEZ, J.R. *Comparative study of Colombian citrus oils by high-resolution gas chromatography and gas chromatography-mass spectrometry*. J. Chromatography A. 679 (1-2), 1995, p. 501-13.
- [40] CERÓN-SALAZAR, I., CARDONA-ALZATE, C. *Evaluación del proceso integral para la obtención de aceite esencial y pectina a partir de cáscara de naranja*. Ingeniería y Ciencias, 7(13), 2011, p.65-86.
- [41] <http://blog.uchceu.es/eponimos-cientificos/reactivo-de-fehling/>
- [42] [http://es.wikipedia.org/wiki/Reactivo\\_de\\_Fehling](http://es.wikipedia.org/wiki/Reactivo_de_Fehling)
- [43] [http://www.xtec.cat/serveis/cda/a8902035/treball/fitxesdetreball/centredelaigua/Guions\\_professor.pdf](http://www.xtec.cat/serveis/cda/a8902035/treball/fitxesdetreball/centredelaigua/Guions_professor.pdf)
- [44] BERMEJO-MARTÍN, F. *Tratado de Química Analítica Cuantitativa*, Imprenta del Seminario Conciliar, 2º ed, Santiago de Compostela, 1963.

[45] [http://www.lpi.tel.uva.es/~nacho/docencia/ing\\_ond\\_1/trabajos\\_03\\_04/infra\\_y\\_ultra/introduccion.htm](http://www.lpi.tel.uva.es/~nacho/docencia/ing_ond_1/trabajos_03_04/infra_y_ultra/introduccion.htm)

[46] <http://es.wikipedia.org/wiki/Sonoqu%C3%ADmica>

[47] <http://mgmdenia.wordpress.com/2010/12/01/ultrasonidos/>

[48] DOPAZO, C. *¿Cavitar o no cavitar?, la inevitable obituidad de las burbujas*. Sesión inaugural del año académico. Real Academia de Ingeniería. Madrid, 2008.

[49] <http://www.masterflex.com/TechLibraryArticle/796>

[50] ASHOKKUMAR, M., BHASKARACHARYA, R., KENTISH, S., LEE, J., PALMER, M., ZISU, B. *El procesado ultrasónico de productos lácteos*. Mundo lácteo y cárnico., Marzo/Abril 2012.

[51] <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C5989275&Mask=80>

[52] ALBALADEJO, Q. *El aceite esencial de limón producido en España. Contrucción a su evaluación por Organismos Internacionales*. Facultad de Veterinaria, Departamento de tecnología de los alimentos nutrición y bromatología, Murcia, 1999.

[53] [http://www.vaxasoftware.com/doc\\_edu/qui/denh2o.pdf](http://www.vaxasoftware.com/doc_edu/qui/denh2o.pdf)

[54] [http://www.uam.es/servicios/ecocampus/especifica/descargas/legislacion/catalogo\\_residuos\\_europeo\\_2002.pdf](http://www.uam.es/servicios/ecocampus/especifica/descargas/legislacion/catalogo_residuos_europeo_2002.pdf)

## Bibliografia complementaria

ALBALADEJO, Q. *El aceite esencial de limón producido en España. Contribución a su evaluación por Organismos Internacionales*. Departamento de tecnología de los alimentós, nutrición y bromatología de la Facultad de Veterinaria, Murcia, 1999.

CHACÓN, L.E. *Aplicación de tecnologías alternativas para el procesamiento de jugos de fruta*. Revista de divulgación científica CIENCIACIERTA, 27, 2011.

CHAMORRO, A., CHAPOÑÁN, L.M. *Extracción de pectina a partir de la cáscara de naranja (Citrus sinensis), taronja (Citrus paradisi) y pomelo (Citrus grandis)*. III Encuentro de investigación Universitaria, Centro de Investigación en Tecnología de Alimentos, Perú.

DURÁN, R., LUZ, A., MONTES, C., PELÁEZ, C.M. *Aceite esencial obtenido de cáscaras de naranja en diferentes estados de madurez de dos cultivos en el municipio de Chmichagua, Colombia*. Universidad de Antioquía, Grupo GIEM, Medellín.

HAYPEK, E., SILVA, L.H.M., BATISTA, E., MARQUES, D.S., MEIRELES, M.A.A., MEIRELLES, A.J.A. *Recovery of aroma compounds from organe essential oil*. Brazilian Journal of Chemical Engineering, 17 (4-7), Sao Paulo, 2000.

JUÁREZ, J.R., CASTRO, A.J., JAÚREGUI, J.F., LIZANO, J.V., CARHUAPOMA, M., CHOQUESILLO, F.F., FÉLIX, L.M., COTILLO, P.A., LÓPEZ, J.P., JARAMILLO, M.R., CÓRDOVA, A.I., RUIZ, R.R., RAMOS, N.J. *Composición química, actividad antibacteriana del aceite esencial de Citrus sinensis L. (naranja dulce) y formulación de una forma farmacéutica*. Ciencia e Investigación, 13(1), 2010, p.9-13.

FALK, A., BARD, J., KARLSSON, S. *Limonene*. Concise International chemical assessment document 5, Geneva, 1998.

LASKOWSKI, L., GARCÍA-LUIS, A., TORRES, J. *Desarrollo del fruto de Citrus sinensis ev. Salustiana*. Bioagro 18(1), 2006, p.15-23.

LONDOÑO-LONDOÑO, J.A. *Aprovechamiento de residus de la agroindustria de cítricos: extracción y caracterización de flavonoides*. Grupo de Investigación en Ingeniería de Alimentos (GRIAL).

MEDINA-LÓPEZ, L.A., ARAYA-BARRANTES, J.J., TAMAYO-CASTILLO, G., ROMERO, R.M. *Comparación de metodologías de extracción para limoneno y carvona en Lippia alba usando cromatografía de gases*. Ciencia y Tecnología, 27 (1 y 2), 2011, p.1-13.

PÉREZ, Y. *Eventos fisiológicos Asociados a la madurez y calidad de los frutos cítricos en Cuba y su relación con los productos transformados de la industria*. Instituto de Investigaciones en Fruticultura Tropical.

PIÑEDO, Z. *Memoria presentada por la llicenciada para optar al grado de doctora en ciències químicas*. Departamento de Química Analítica de la Universidad de Cádiz, 2005.

*Preservación y extracción ultrasónica*. [[http://www.hielscher.com/es/extraction\\_01.htm](http://www.hielscher.com/es/extraction_01.htm)]

SÁNCHEZ, D., AGUILAR-GONZÁLEZ, C.N., CONTRERAS-ESQUIVEL, J.C., NEVÁREZ-MOORILLÓN, G.V. *Moléculas pecticas: extracción y su potencial aplicación como empaque*. Tecnociencia, V (2), 2011, p.76-82.

VANEGAS, G., YÁÑEZ, X. *Estudio comparativo de la composición química del aceite esencial de Calycolpus moritzianus (Myrtaceae) proveniente de cinco regiones de Norte de Santander*. Revista de la Facultad de Ciencias Básicas, 9 (1), Colombia, 2011, p.9-15.

VIUDA-MARTOS, M., RUÍZ-NAVAJAS, Y., FERNÁNDEZ-LÓPEZ, J., PÉREZ-ÁLVAREZ, J.A. *Chemical composition of the essential oils obtained from some spices widely used in Mediterranean region*. Acta Chim. Slov., 54, 2007, p.921-6.